Staatl. Bibliothek
Regensburg

C

Philos 2881
II

SBR069026525372

23

LEHRBUCH

der

CHEMIE

von

J. J. BERZELIUS.

Aus der schwedischen Handschrift des Verfassers übersetzt

von

F. WŒHLER.

Vierte verbesserte Original-Auflage.

Mit königl. sächsischem Privilegium.

Zweiter Band.

Mit einer Kupfertafel.

Dresden und Leipzig,

in der Arnoldischen Buchhandlung.

1835.

Zur
Königl. Bibliothek in
Regensburg
1837

Staatl. Bibliothek
Regensburg

Inhalt des zweiten Bandes.

	Seite.
SAUERSTOFFSÆUREN UND OXYDE.	3
Wasserhaltige Säuren.	5
Sättigungscapacität der Säuren.	5
A. Sauerstoffsäuren mit einfachem Radikal.	
1. Säuren des Schwefels.	
Schwefelsäure.	6
Rauchende Schwefelsäure.	7
Wasserfreie Schwefelsäure.	8
Wasserhaltige Schwefelsäure.	12
Unterschwefelsäure.	23
Schweflige Säure.	25
Unterschweflige Säure.	30
2. Säuren und Oxyde des Stickstoffs.	
Salpetersäure.	33
Salpetrige Säure.	43
Verbindung mit Schwefelsäure.	45
Verbindung mit Salpetersäure.	46
Stickstoffoxyd.	49
Stickstoffoxydul.	52
3. Säuren und Oxyd des Phosphors.	
Phosphorsäure.	58
aPhosphorsäure.	59
bPhosphorsäure.	60
Phosphorige Säure.	66
Unterphosphorige Säure.	70
Phosphoroxyd.	71
4. Säuren und Oxyd des Chlors.	
Bildung derselben.	73
Ueberchlorsäure.	74
Chlorsäure.	78
Chlorige Säure.	80
Chloroxyd.	84
5. Bromsäure.	86
6. Jodsäure.	87
7. Säuren und Oxyd des Kohlenstoffs.	
Kohlensäure.	92

Seite.
Oxalsäure. 103
Chloroxalsäure. 110
Kohlenoxydgas. 112
Chlorkohlenoxydgas. 114
Chlorkohlenoxyd mit Chlor-Unterschwefliger Säure. 116
8. Borsäure. 117
9. Kieselsäure. 120
aKieselsäure. 121
bKieselsäure. 122

B. Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Radikal. 125
1. Essigsäure. 128
2. Weinsäure. 135
Brenzweinsäuren. 138
3. Citronensäure. 142
Brenzcitronensäure. 147
4. Aepfelsäure. 149
Brenzäpfelsäuren. 154
5. Ameisensäure. 155
6. Bernsteinsäure. 158
7. Säuren des Cyans. 162
1. Cyansäure. 162
2. Knallsäure. 167
3. Cyanursäure. 172
4. Unlösliche Cyanursäure. 175

WASSERSTOFFSÆUREN. 177

A. Wasserstoffsäuren mit einfachem Radikal.

1. Chlorwasserstoffsäure. 180
Königswasser. 187
2. Bromwasserstoffsäure. 189
Verbind. mit Phosphorwasserstoff. 190
3. Jodwasserstoffsäure. 191
Verbind. mit Phosphorwasserstoff. 194
4. Fluorwasserstoffsäure. 196
Fluorbor. 203
Borfluorwasserstoffsäure. 204
Fluorkiesel. 206
Kieselfluorwasserstoffsäure. 208
Fluorkiesel und Borsäure. 211
Fluorwasserstoffsäure mit anderen Säuren. 212
5. Schwefelwasserstoffsäure. 212
Wasserstoffsupersulfür. 218
Kohlenschwefelwasserstoffsäure. 220

Seite.

B. Wasserstoffsäuren mit zusammengesetztem Radikal.

1. Cyanwasserstoffsäure. 222

2. Schwefelcyanwasserstoffsäure. 230
Schwefelcyan. 231
Schwefelcyanwasserstoff mit Schwefelwasserstoff. 235

3. Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure. 237
Schwefelwasserstoffcyan. 238

METALLE.

Allgemeine Eigenschaften. 241
Eintheilung der Metalle. 248
Metalloxyde. 249
Hydrate. 251
Reduction der Oxyde. 252
Geschichte der Verbrennungstheorie. 258
Schwefelmetalle. 263
Salzbilder und Metalle. 269
Phosphormetalle. 269
Kohlenmetalle. 270
Wasserstoffmetalle. 270
Verbindungen der Metalle unter sich. 271
Vorkommen der Metalle in der Natur, ihre Gewinnung aus den Erzen, und Prüfung der Erze auf ihren Metallgehalt. 275
Sind die Metalle einfache Körper? 278

I. Abtheilung.

Elektropositive Metalle, deren Oxyde die Alkalien und Erden bilden.

Allgemeine Begriffe von Alkalien und Erden. 280
1. Kalium. 282
Atomgewicht. 294
Kaliumsuboxyd. 294
Kali. 294
Kalihydrat. 295
Kaliumsuperoxyd. 303
Schwefelkalium. 304
Phosphorkalium. 314
Kohlenkalium. 315
Borkalium. 315
Kieselkalium. 316
Kalium-Legirungen. 316
2. Natrium. 317
Atomgewicht. 318
Natron. 318

	Seite.
Natronhydrat.	319
Natriumsuperoxyd.	321
Schwefelnatrium.	321
3. Lithium.	322
Atomgewicht.	322
Lithion.	322
Schwefellithium.	324
4. Ammonium.	325
Ammoniumamalgam.	326
Ammoniak.	328
Verhalten des Kaliums in Ammoniakgas.	338
Ueber die Natur des Ammoniums.	341
Atomgewicht des Ammoniums und Ammoniaks.	344
Ammoniaksalze.	445
Schwefelammonium.	348
5. Barium.	350
Atomgewicht.	351
Baryterde.	351
Bariumsuperoxyd.	355
Schwefelbarium.	356
Phosphorbarium.	358
6. Strontium.	358
Atomgewicht.	358
Strontianerde.	359
Strontiumsuperoxyd.	360
Schwefelstrontium.	360
7. Calcium.	361
Atomgewicht.	361
Kalkerde.	361
Calciumsuperoxyd.	365
Schwefelcalcium.	365
Phosphorcalcinm.	367
8. Magnesium.	367
Atomgewicht.	368
Talkerde.	369
Schwefelmagnesium.	370
9. Aluminium.	371
Atomgewicht.	373
Thonerde.	374
Schwefelaluminium.	378
Phosphoraluminium.	379
10. Beryllium.	379
Atomgewicht.	380
Beryllerde.	380
Schwefelberyllium.	382
Phosphorberyllium.	383

	Seite.
11. **Yttrium.**	383
Atomgewicht.	384
Yttererde.	384
Schwefelyttrium.	386
Phosphoryttrium.	386
12. **Zirconium.**	386
Atomgewicht.	389
Zirconerde.	389
Schwefel- und Kohlen-Zirconium.	394
13. **Thorium.**	395
Atomgewicht.	396
Thorerde.	396
Schwefel- und Phosphor-Thorium.	399
Nachträge.	400
Ueberjodsäure.	400
Brenzcitronensäure.	400

LEHRBUCH DER CHEMIE,

von

J. Jacob Berzelius.

Zweiter Band.

SAUERSTOFFSÆUREN UND OXYDE.

In dem vorhergehenden Theile haben wir gesehen, dass die Verbindungen der Metalloïde mit dem Sauerstoff elektronegative Körper bilden. Sie werden daher, mit Ausnahme weniger, Säuren genannt. Die Charaktere, welche veranlassen, einem oxydirten Körper den Namen Säure beizulegen, sind im Allgemeinen: saurer Geschmack und die Eigenschaft, verschiedene blaue Pflanzenfarben, wie z. B. von Lackmus, von Veilchen, in Roth umzuändern, welche Eigenschaft ein beständiger Begleiter des sauren Geschmackes ist. Die schwächeren und die in Wasser unauflöslichen Säuren schmecken oft nicht sauer, röthen aber die blaue Farbe von Lackmus, und den schwächsten, wie z. B. der Kieselsäure, fehlt auch diese Eigenschaft; sie erhalten aber dennoch den Namen Säure desshalb, weil sie die Eigenschaft haben, sich mit den Oxyden elektropositiver Metalle, d. h. mit Salzbasen, zu Salzen zu verbinden, welches diejenige Eigenschaft ist, wodurch hauptsächlich eine Säure charakterisirt wird. Aber aus diesem Gesichtspunkte können die Oxyde aller Metalloïde als Säuren betrachtet werden, nur mit Ausnahme von Phosphoroxyd, Chloroxyd und Kohlenoxyd, von welchen man noch keine Verbindungen mit Salzbasen kennen gelernt hat. Die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs können sich zwar unter gewissen Umständen mit Basen verbinden, allein diese Verbindungen sind so schwach, dass man diesen Oxyden den Namen Säure nicht gegeben hat, wiewohl sie ihn mit demselben Rechte verdienten, wie z. B. die Kieselsäure.

Wir haben in dem Vorhergehenden gesehen, dass mehrere der Metalloïde auch mit Wasserstoff Säuren geben, die also keinen Sauerstoff enthalten. Diese werde ich, nach den

Sauerstoffsäuren, besonders unter dem Namen **Wasserstoffsäuren** beschreiben, im Gegensatz vom Namen **Sauerstoffsäuren**, für diejenigen, welche Sauerstoff enthalten.

Die Sauerstoffsäuren werden in zwei Klassen getheilt: *a*) in solche, welche ein einfaches Radikal haben, und *b*) in solche, deren Radikal zusammengesetzt ist. Zu den ersteren gehören nicht allein alle diejenigen, welche aus einem Metalloïd und Sauerstoff bestehen, sondern auch die höheren Oxydationsstufen einiger Metalle, welche ich indess erst bei den Metallen beschreiben werde. Die Säuren mit zusammengesetztem Radikal hat man ebenfalls in zwei Klassen getheilt: *a*) in Säuren, deren Radikal nur aus zwei Elementen besteht, welche dann Kohlenstoff und Wasserstoff, oder Kohlenstoff und Stickstoff sind, und *b*) in Säuren, in welchen das Radikal drei Elemente enthält, die gewöhnlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind. Zu den ersteren dieser Säuren gehören diejenigen, welche im Pflanzenreiche gefunden werden, und zu den letzteren ein grosser Theil von denjenigen, welche dem Thierreiche angehören. Die Geschichte dieser Säuren gehört also eigentlich in die Chemie der organischen Natur, und die grössere Anzahl derselben soll auch erst in der organischen Chemie abgehandelt werden; indess kommen mehrere derselben so allgemein vor, und werden so oft bei chemischen Versuchen angewandt, dass ihre Kenntniss für das Studium der unorganischen Natur so unentbehrlich wird, dass ich, ohne Rücksicht auf ihre ursprüngliche Bildung in oder von organischen Körpern, dieselben hier abhandeln werde, in der Eigenschaft von Oxyden, deren Radikal von Verbindungen zwischen Metalloïden gebildet ist.

Sehr wenige stärkere Säuren können in isolirter Gestalt, das heisst, in einem solchen Zustande, erhalten werden, in dem sie nicht mit irgend einem andern Körper verbunden sind. Es ist diess nicht desshalb der Fall, dass nicht die meisten für sich bestehen könnten, sondern desshalb, weil wir nicht die Art entdeckt haben, sie in unverbundenem Zustande zu erhalten. Die meisten Säuren enthalten in dem Zustande, worin sie bei den Versuchen als Säuren angewandt werden, einen Antheil Wasser, welches wir nicht abscheiden können, ohne die Säuren mit einem andern Kör-

per zu verbinden. Dieses Wasser vermindert nicht die sauren Eigenschaften der Säuren, weil es von fast allen andern Körpern aus der Verbindung ausgetrieben wird; im Gegentheil, es erleichtert die Verbindungen, welche die Säure eingeht; denn absolut wasserfreie Körper wirken bei gewöhnlicher Temperatur der Luft selten oder gar nicht auf einander. Diese mit Wasser verbundenen Säuren nennen wir wasserhaltige. Um diesem Ausdrucke Bestimmtheit zu geben, muss ich bemerken, dass die mit Wasser vermengten Säuren wässrige oder verdünnte Säuren genannt werden, und dass nur die Verbindung der Basen mit Wasser, wovon ich später reden werde, den Namen Hydrate erhalten.

Wenn sich die Säuren mit Salzbasen zu Salzen verbinden, so nehmen sie immer eine bestimmte Menge der Basis auf, und diese Menge hängt immer von dem verschiedenen Sauerstoffgehalte der Basis ab, so dass, wenn z. B. Schwefelsäure mit mehreren verschiedenen Basen gesättigt wird, ein gleiches Gewicht Schwefelsäure eine ungleiche Menge von jeder dieser Basen aufnimmt; aber in jeder von diesen letzteren ist dieselbe Menge Sauerstoff enthalten. Um mit einem allgemeinen Ausdrucke die Menge von Basis zu bezeichnen, wodurch eine Säure gesättigt wird, wählen wir die Menge von Sauerstoff, die sich in den verschiedenen Basen befindet, wovon 100 Gewichtstheile einer Säure gesättigt werden, und nennen diese Zahl die Sättigungscapacität einer Säure. So z. B. sind in der Menge einer jeden Basis, welche erforderlich ist, um mit 100 Theilen Schwefelsäure ein gesättigtes oder ein sogenanntes neutrales Salz zu bilden, 19,96 Th. Sauerstoff enthalten; für 100 Th. Salpetersäure werden in der Basis 14,75 Th. Sauerstoff erfordert. Wir sagen dann, die Sättigungscapacität der Schwefelsäure ist 19,96 und die der Salpetersäure 14,75. Das Wasser in den wasserhaltigen Säuren folgt demselben Gesetze, so dass z. B. 100 Th. wasserfreie Schwefelsäure, um wasserhaltig zu werden, 22,45 Th. Wasser aufnehmen, dessen Sauerstoff 19,96 ist.

Ich werde nun in dem Folgenden die Beschreibung der Oxyde eines jeden Metalloïdes mit seinem höchsten Oxydationsgrade anfangen, weil dieser, mit wenigen Ausnahmen, am gewöhnlichsten vorkommt.

A. Säuren mit einfachem Radikal.

I. Säuren des Schwefels.

1. Schwefelsäure.

Diese Säure, merkwürdig sowohl wegen ihrer starken Verwandtschaften, worin sie, mit wenigen Ausnahmen, alle andern übertrifft, als auch wegen ihrer allgemein verbreiteten Anwendung in Fabriken und Künsten, ist schon seit Alters her bekannt, und kommt in der Natur vor, frei, wiewohl äusserst selten, in Wasseransammlungen bei einigen Vulcanen, aber sehr häufig verbunden mit andern Oxyden zu schwefelsauren Salzen, z. B. als Gips, Vitriol, Alaun u. m. a.

Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass sich der Schwefel bei der Verbrennung in der Luft oder in Sauerstoffgas nicht höher als bis zu schwefliger Säure oxydirt. Die Schwefelsäure kann also nicht unmittelbar durch Verbrennung gebildet werden. Indessen hat man gefunden, dass Schwefligsäuregas, durch Verbrennung entstanden, auf Kosten der Luft bis zu Schwefelsäure oxydirt werden kann, dadurch, dass man, bei einer etwas erhöhten Temperatur, ein Gemenge von Schwefligsäuregas und Luft mit Platinschwamm oder sonst fein vertheiltem Platin in Berührung bringt. Peregrine Phillips, welcher zuerst diese Beobachtung machte, hat darauf eine Gewinnungsweise der Schwefelsäure im Grossen gegründet, die darin besteht, dass Schwefel, oder auch Schwefelkies, eine allgemein vorkommende Verbindung von Schwefel mit Eisen, verbrannt, und das dadurch entstandene Schwefligsäuregas, mit einem Ueberschuss von Luft gemengt, vermittelst einer Luftpumpe durch eine mit Platinschwamm oder aufgewickeltem feinen Platindrath gefüllte Röhre von Porzellan oder Platin getrieben wird. Die mit Stickgas gemengten Dämpfe der gebildeten Schwefelsäure werden durch ein hohes und schmales, inwendig mit Blei ausgefüttertes Gefäss geleitet, worin sich eine Menge Quarzstücke befinden, die durch einen oben hineingeleiteten, und durch eine siebförmig durchlöcherte Bleischeibe zertheilten Wasserstrahl beständig nass erhalten werden. Das abfliessende, säurehaltige Wasser wird wieder von Neuem oben hinein

gepumpt und so lange in dieser Circulation erhalten, bis es so viel Säure enthält, dass sie auf die weiter unten zu beschreibende Art concentrirt werden kann. — Diese Gewinnungsart ist noch zu wenig in Ausführung gebracht, als dass sie in Betreff der Vortheilhaftigkeit bei ihrer Anwendung im Grossen ein sicheres Resultat hätte geben können. Inzwischen ist sie in wissenschaftlicher Hinsicht so merkwürdig, dass sie hier erwähnt zu werden verdient. Ich werde nun die bisher üblichen, gewöhnlichen Methoden der Schwefelsäure-Gewinnung etwas ausführlicher beschreiben.

Die Schwefelsäure wird auf zwei verschiedene Arten bereitet, und nach diesen Bereitungsarten in zwei verschiedenen Modificationen erhalten, welche im Handel unter den Namen rauchende und englische Schwefelsäure bekannt sind. Die erstere wird durch Destillation von Eisenvitriol und die letztere durch Verbrennung von Schwefel bereitet.

Rauchende Schwefelsäure, bekannt auch unter dem Namen Nordhäuser Vitriolöl, weil sie früher fast ausschliesslich zu Nordhausen in Sachsen fabricirt wurde. Um sie zu bereiten, wird der Eisenvitriol zuerst in einem Calcinirofen erhitzt, wobei er den grössten Theil seines Krystallwassers verliert, und sich das Eisenoxydul auf Kosten der Luft in Eisenoxyd verwandelt. Er wird hierauf in Retorten oder weite cylindrische Gefässe von Steingut gebracht, in welchen er langsam bis zum Weissglühen erhitzt wird. Die Schwefelsäure verlässt dann das Eisenoxyd, und wird in einer, an der Retorte angebrachten Vorlage von Glas oder Steingut aufgefangen. Die Heizung wird so lange fortgesetzt, als noch Schwefelsäure überdestillirt.

Die erhaltene Säure ist dunkel an Farbe. Ihr spec. Gewicht ist von 1,89 bis 1,9. In Berührung mit der Luft stösst sie einen weissen Rauch aus. Die Ursache der rauchenden Eigenschaft besteht darin, dass sie zwei verschiedene Modificationen von Schwefelsäure enthält, von denen die eine sehr flüchtig ist, und in die Luft zu entweichen strebt, sich mit dem Wassergase derselben condensirt, und den sichtbaren Rauch bildet. Diese Modification ist wasserfreie Schwefelsäure, die mit keinem andern Körper verbunden ist. Die andere Modification hingegen ist wasserhaltige Schwefelsäure, deren Wassergehalt theils von dem Wasser herrührt, das

der Vitriol beim Glühen noch zurückgehalten hat, theils von dem, das er aus der Luft angezogen hat, ehe er destillirt wurde.

Wasserfreie Schwefelsäure. Man erhält dieselbe, wenn man rauchende Schwefelsäure gelinde in einer Retorte erhitzt, die mit einer reinen und sehr trockenen Vorlage versehen sein muss, die man kalt erhält. Man hat hierzu nur eine sehr gelinde Hitze nöthig, und am besten geschieht die Operation auf einer Sandkapelle. Im Anfange sieht man einen Rauch von der Mündung der Retorte kommen und in die Vorlage niederfallen. Dieser Rauch wird durch die Feuchtigkeit gebildet, die in der Luft der Vorlage enthalten ist. Es kommen darauf klare Tropfen, die, wenn die Temperatur der Vorlage unter + 18° erhalten wird, zu einem Haufwerk von kleinen farbenlosen Krystallen gestehen. Nach den Versuchen von Döbereiner und Magnus kann die wasserfreie Schwefelsäure auch gebildet werden, wenn man ein wohlgetrocknetes Gemenge von 2 Volumentheilen Schwefligsäuregas und 1 Volumenth. Sauerstoffgas oder 5 Volumenth. atmosph. Luft durch eine mit Platinschwamm gefüllte glühende Röhre von Porzellan oder Platin in eine abgekühlte Vorlage treibt, worin sich die gebildete Säure condensiren kann.

Die krystallisirte, wasserfreie Schwefelsäure ist weiss, seideglänzend wie Asbest; sie ist zähe und schwer zu durchschneiden, und kann zwischen den trockenen Fingern wie Wachs gerollt werden, ohne sie anzugreifen. An der Luft stösst sie einen sehr dicken, undurchsichtigen und sauer riechenden Rauch aus. Ueber + 18° bleibt sie flüssig, und bei + 20° ist ihr spec. Gewicht nach Bussy 1,97. Wenn sie einmal erstarrt ist, kann sie nicht ohne besondere Vorsichtsmaassregeln geschmolzen werden, weil die Temperatur, bei welcher sie verfliegt, so unbedeutend höher ist, als die, bei welcher sie schmilzt, dass die Masse leicht übersprudelt und aus dem Gefässe geschleudert wird. Die beste Art, sie flüssig zu erhalten, ist die, sie in einer wohl verschlossenen Flasche an einen + 25° warmen Ort zu stellen, wo sie dann allmählig flüssig wird. Bei einer etwas erhöhten, aber noch nicht bestimmten Temperatur kommt sie in's Kochen und wird in Gas verwandelt. Dieses ist farblos.

Weder das Gas noch die krystallisirte Säure verändert die Farbe eines Lackmuspapiers, das man durch Wärme getrocknet hat, so dass es alle hygroskopische Feuchtigkeit verloren hat. Diess kommt indessen nicht davon her, dass der Säure die Eigenschaft fehlt, das Lackmuspapier zu röthen, sondern davon, dass zwischen wasserfreien Körpern selten eine chemische Wirksamkeit stattfindet. Kommt Phosphor mit dieser Säure in Berührung, so entzündet er sich nach einigen Augenblicken und brennt auf Kosten der Schwefelsäure mit einem dicken Rauche, wobei wasserfreie Phosphorsäure und reducirter Schwefel sich auf der innern Seite des Gefässes absetzen. Mit Schwefel verbindet sich die wasserfreie Säure zu braunen, grünen und blauen Verbindungen, von denen ich noch bei der niedrigsten Säure des Schwefels reden werde. Ferner verbindet sie sich, nach Wach, mit Jod, und bildet damit eine braune zähe Masse, die, bei ungefähr 10 Th. Säure auf 1 Th. Jod, schön grün und krystallinisch wird. Diese Substanz bleibt bis zu + 30° flüssig. Der Zusatz einer kleinen Menge Jod's färbt die Flüssigkeit tief blau. Durch Destillation kann man die Schwefelsäure vom Jod wieder trennen, ohne dass sich letzteres dabei zu oxydiren scheint. — Wird die wasserfreie Schwefelsäure in Gasform durch glühende Porzellanröhren geleitet, so zersetzt sie sich in Sauerstoffgas und in Schwefligsäuregas, deren Volumina sich wie 1 : 2 verhalten. Wird kaustische Kalkerde oder Baryterde im Gase dieser Säure erhitzt, so entzündet sich die Erde und brennt einige Augenblicke, das Gas der Säure wird absorbirt, und die Produkte sind schwefelsaure Kalkerde oder schwefelsaure Baryterde.

Die wasserfreie Schwefelsäure hat eine so starke Verwandtschaft zum Wasser, dass, wenn sie in kleinen Mengen in Wasser geworfen wird, in Folge der durch die Vereinigung erzeugten Hitze, ein Zischen entsteht, wie von einem glühenden Eisen. Mischt man ein oder einige Quentchen von dieser Säure mit der Menge Wassers, die gerade hinreicht, um wasserhaltige Säure zu bilden, so verbinden sie sich mit einer Feuererscheinung, die Säure wird plötzlich in Dämpfe verwandelt, und das Gefäss wird mit einer Explosion zertrümmert. Das Produkt dieser Verbindung ist wasserhaltige Schwefelsäure, und es bildet sich dabei kein be-

ständig gasförmiger Körper. Es ist dieselbe wasserhaltige Säure, welche in der Retorte zurückbleibt, nachdem die wasserfreie abdestillirt ist, oder welche entsteht, wenn die rauchende Säure allmählig die Feuchtigkeit der Luft an sich zu ziehen Gelegenheit gehabt, und dadurch aufgehört hat, rauchend zu sein.

Eine recht rauchende Schwefelsäure kann nahe $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts wasserfreie Schwefelsäure geben; sie ist aber oft von verschiedenem Gehalt, je nachdem der Vitriol mehr oder weniger gut zur Destillation vorbereitet war. Diese Säure hat eine eigene Anwendung, wozu die wasserhaltige nicht mit gleichem Vortheile gebraucht werden kann, nämlich zur Auflösung von Indigo für die Art von Färbung der Wolle, welche den Namen sächsisches Blau erhalten hat. Sie steht höher im Preise als die englische Säure, weil die Bereitungsunkosten grösser sind. Man hat sie kürzlich auf die Weise zu bereiten angefangen, dass die Dämpfe aus Vitriol, welcher gebrannt wird, in Schwefelsäure aufgefangen werden, welche man zuvor in die Vorlage vorgeschlagen hat. Aber es ist klar, dass man auf diese Weise nur rauchende Schwefelsäure erhält, welche mit englischer verdünnt ist.

Wenn man keine Gelegenheit hat, sich zur Bereitung der wasserfreien Säure rauchende Schwefelsäure zu verschaffen, so kann man jene durch Destillation von solchen schwefelsauren Salzen erhalten, welche ihre Säure leicht fahren lassen; aber auch nur von diesen, denn wenn eine sehr hohe Temperatur zur Austreibung der Säure nöthig ist, so wird sie in Schwefligsäuregas und in Sauerstoffgas zersetzt. Zu diesem Endzwecke bedient man sich am vortheilhaftesten entweder des sauren schwefelsauren Natrons oder des schwefelsauren Eisenoxyds. Man vermischt 3 Th. frisch geglühten (wasserfreien) schwefelsauren Natrons mit 2 Th. concentrirter wasserhaltiger oder englischer Schwefelsäure, und erhitzt das Gemenge in einem bedeckten Tiegel, bis beim anfangenden Glühen das Kochen, welches vom Entweichen des Wassers herrührte, aufgehört hat. Man lässt die Masse erkalten, zerschlägt das Salz, bringt es hierauf sogleich in eine Porzellanretorte, in welcher es bei Glühhitze destillirt wird, und fängt die übergehende Säure in einer Vorlage von Glas auf, welche mit Eis kalt erhalten wird.

Die übergehende Säure hat gewöhnlich eine dunkle Farbe und gestehet in der Vorlage. Die dunkle Farbe scheint indess nur zufällig von zersetztem Staube herzurühren. Aus schwefelsaurem Eisenoxyd erhält man sie fast mit gleichem Vortheil auf folgende Weise: Fein gepulvertes Eisenoxyd (Braunroth, *Colcothar vitrioli*) wird in einem Tiegel mit concentrirter englischer Schwefelsäure zu einem dünnen Breie vermischt. Die Masse wird gelinde erhitzt, wobei sich die Säure und das Oxyd zu einem Salzklumpen verbinden, welcher dann noch in einer, zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure gerade hinreichenden, Temperatur so lange gehalten wird, als sich noch Dämpfe davon zeigen. Die Hitze darf dabei nicht bis zum Glühen steigen. Man lässt hierauf das Salz erkalten, zerschlägt es, und schüttet es in eine Porzellanretorte, welche man so lange der Glühhitze aussetzt, als noch Schwefelsäure übergeht.

Die Säure, welche man auf eine von diesen Arten erhält, ist nicht vollkommen wasserfrei. Es ist wahrscheinlich, dass sich die wasserfreie nicht ohne die Gegenwart einer gewissen Portion wasserhaltiger Säure bei der Temperatur erhalten kann, welche zur Austreibung der Säure erforderlich ist. Wenn diese Säure erstarrt, so bildet sie blättrige und spröde, nicht zähe Krystalle, welche denen der vollkommen wasserfreien Säure nicht gleichen. Es scheint mir sehr wahrscheinlich, dass sie aus einer wasserhaltigen Säure bestehen, welche nur halb so viel Wasser enthält, als die gewöhnliche, und dass sie folglich den sauren Salzen entsprechen, welche die Schwefelsäure mit den Alkalien bildet. Wird sie bei einer sehr gelinden Wärme destillirt, so wird sie so zersetzt, dass wasserfreie Schwefelsäure übergeht, und gewöhnliche wasserhaltige Säure in der Retorte zurückbleibt.

Die wasserfreie Schwefelsäure war lange bekannt, ohne dass man eigentlich wusste, was sie war. Fourcroy, welcher bisweilen Thatsachen zur Unterstützung seiner Erklärungen erdichtet zu haben scheint, gab an, dass sie eine Verbindung von Schwefelsäure und schwefliger Säure sei, und dass er sie durch künstliche Verbindung dieser beiden hervorgebracht habe. Man hielt diese Erklärung lange für richtig, bis Bucholz, welcher zur Bereitung einer Indigo-Auflösung Fourcroy's Methode, diese Säure hervorzubrin-

gen, prüfte, die Angabe als unrichtig befand. **Vogel**, in Baireuth, zeigte hierauf durch gut angestellte Versuche, dass der rauchende Theil des Nordhäuser Vitriolöls, in Verbindung mit Wasser, gewöhnliche Schwefelsäure, und mit Salzbasen, gewöhnliche schwefelsaure Salze gebe. Obgleich **Vogel's** Versuche die Natur der rauchenden Säure auf eine Art kennen lehrten, welche keinen Zweifel mehr übrig liess, so zog er doch nicht selbst das richtige Resultat daraus, sondern wurde durch **Winterl's** Ideen verleitet, den Unterschied zwischen dieser und der gewöhnlichen Säure in Etwas zu suchen, was **Winterl** höhere **Begeistung** bei der rauchenden nannte. **Döbereiner** zeigte hierauf, dass die rauchende Säure mit Basen dieselbe Menge Salz liefere, welche sich der Rechnung nach ergeben muss, wenn man sie als wasserfrei annimmt, und 10 Jahre später, nachdem dieser Gegenstand schon völlig in's Reine gebracht war, wurde seine Ausmittelung wieder im Jahre 1823 als Gegenstand einer Preisfrage von der *Société de Pharmacie* zu Paris aufgegeben, welches zur Entstehung einer guten Arbeit darüber, von **Bussy**, Veranlassung gab, deren Resultat aber der Hauptsache nach dasselbe war, welches man schon zuvor wusste.

Wasserhaltige Schwefelsäure, oder *Englische Schwefelsäure*, so genannt, weil ihre Bereitungsmethode zuerst in England erfunden und im Grossen ausgeführt wurde*), wiewohl sie nun auf dieselbe Weise in allen Ländern gewonnen wird. Diese Schwefelsäure wird durch Verbrennung des Schwefels auf Kosten der Luft bereitet; da sich aber dabei der Schwefel nicht höher, als bis zu schwefliger Säure oxydirt, so muss man dafür sorgen, dass sich gleichzeitig ein Körper entwickele, welcher die schweflige Säure bestimmt, sich zu Schwefelsäure zu oxydiren. Ein solcher Körper ist das Stickoxydgas. Wenn dieses in Berührung mit der Luft kommt, so verwandelt es sich auf Kosten derselben zu salpetriger Säure, welche mit der Feuchtigkeit der Luft zu Dämpfen von wasserhaltiger salpetriger Säure wird. Von diesen Dämpfen wird das Schwefligsäuregas condensirt, welches der salpetrigen Säure zugleich den Sauerstoff,

*) Dr. **Roebuck** legte in Schottland die erste Bleikammer an.

welchen es zur Umwandlung in Schwefelsäure bedarf, und das Wasser entzieht, welches nöthig ist, um diese in wasserhaltige Schwefelsäure zu verwandeln, während die salpetrige Säure wieder zu Stickoxydgas wird, welches von Neuem dieselben Wirkungen auf andere Antheile Schwefligsäuregases und feuchter Luft ausübt.

Die Operation wird in Kammern vorgenommen, welche inwendig wasserdicht mit Platten von Blei bekleidet sind, und auf deren Boden man einige Zoll hoch Wasser gegossen hat, um stets die Luft im Maximum von Feuchtigkeit zu erhalten. Der Schwefel wird entweder auf einer Platte innerhalb der Kammer selbst, oder in einem darunter gestellten Ofen verbrannt, dessen Schornstein in die Kammer führt. Die Bildung von Stickoxydgas oder von salpetriger Säure ist das Kostbarste und Schwierigste bei dieser Operation, und ist desshalb, um mit den geringsten Kosten bewirkt werden zu können, auf vielfache Weise versucht worden. Die einfachste und am meisten angewandte war endlich die, dass man den Schwefel mit $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{9}$ grob gestossenen salpetersauren Kali's vermischte; ein Theil des Schwefels verbrennt dabei auf Kosten des Salpeters zu Schwefelsäure und verbindet sich mit dessen Kali. Dieser Theil vom Schwefel geht verloren, weil er als schwefelsaures Kali im Ofen oder auf der Platte liegen bleibt. Bei dieser Zersetzung der Salpetersäure im Salpeter entsteht Stickoxydgas, welches sich, mit Schwefligsäuregas gemengt, in der feuchten Luft der Kammer verbreitet, und hier entsteht nun die höhere Oxydation der schwefligen Säure, deren ich oben erwähnt habe. Humphry Davy hat gezeigt, dass, wenn bei dieser Gelegenheit die Luft aller Feuchtigkeit beraubt ist, die trockenen Gase nicht auf einander wirken. Das Stickoxydgas verwandelt sich wohl in salpetrige Säure, aber das Schwefligsäuregas zersetzt es nicht eher, als bis Wasser hinzukommt, so dass es hier die Verwandtschaft der schwefligen Säure zum Sauerstoffe, addirt zur Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, ist, welche die Zersetzung der salpetrigen Säure bestimmt. Die Schwefelsäure, welche gebildet wird, condensirt sich sogleich in kleinen Tropfen, welche in das Wasser auf dem Boden der Kammer fallen, das davon sauer wird. Nachdem auf diese Weise aller Sauerstoff in der Luft verzehrt ist, bleibt ein Gemenge von

Stickoxydgas und Stickgas zurück, welches aus der Kammer herausgelassen werden muss, und wovon man das Stickoxydgas verloren gehen lassen muss, weil es wegen der Beimengung des Stickgases unanwendbar ist. Nachdem die Luft in der Kammer umgewechselt worden ist, wird die Operation fortgesetzt.

Bisweilen gebraucht man zwei längliche Kammern hinter einander, und lässt die Luft, das schwefligsaure und das salpetrigsaure Gas auf einmal und in einem gleichmässig fortfahrenden Strome, welcher durch den beim Verbrennen des Schwefels entstehenden Luftzug unterhalten wird, hindurchstreichen. Wenn die Luft aus der letzten Kammer heraustritt, so hat sie alle Schwefelsäure verloren, indem diese vom Wasser der Kammer aufgenommen worden ist.

Wird das Stickoxydgas durch Verbrennung des Schwefels auf Kosten von salpetersaurem Kali bereitet, so scheint viel Salpeter auf solche Weise zersetzt zu werden, dass Stickgas entwickelt wird, denn oft ist das Resultat von gleichen Materien veränderlich und es geht mehr Salpeter darauf, als zur Entwickelung derjenigen Menge Stickoxydgases nöthig ist, welche zu einer schnellen Bildung von Schwefelsäure erforderlich ist. Man hat desshalb auf verschiedene andere Arten Stickoxydgas oder salpetrige Säure hervorzubringen gesucht. Z. B. man bringt ein Gemenge von Eisenvitriol, der von einem grossen Theile seines Krystallwassers befreit, aber nicht höher oxydirt ist, und Salpeter in ein cylindrisches Gefäss von Gusseisen, dessen Grösse sich nach der der Kammer richtet, und entwickelt durch Feuerung die Salpetersäure daraus. Beim Austausche der Bestandtheile dieser beiden Salze entsteht salpetersaures Eisenoxydul, welches sogleich auf die Art zersetzt wird, dass sich das Eisenoxydul zu Oxyd verwandelt, und die Salpetersäure einem grossen Theile nach zu Stickoxydgas und salpetriger Säure reducirt wird, und in dieser Gestalt in die Kammer gelangt. Damit sich die salpetrige Säure nicht sogleich condensire, ehe sie sich einigermaassen gleichförmig in dem Gemenge von Schwefligsäuregas und atmosphärischer Luft, welches die Kammer zuvor enthält, hat verbreiten können, so hat man kein Wasser in der Kammer, sondern treibt, nachdem sich die Gase mit einander vermischt haben, wozu man ihnen

einige Stunden Zeit lässt, eine bestimmte Menge Wasser in Dampfgestalt aus einem kleinen Dampfkessel hinein, worin es mit grosser Heftigkeit kochen muss, damit sich die Wasserdämpfe schnell überall verbreiten können. Einige Augenblicke nachher kann man hören, wie die Schwefelsäure in Tropfen in der Kammer herunter regnet. Eine andere Art, zu diesem Endzwecke Stickoxydgas zu erhalten, ist, dass man in einer Glasretorte braunen Syrup mit gewöhnlicher Salpetersäure (Scheidewasser) zusammen kocht, und das sich dabei erzeugende Stickoxydgas durch eine Röhre in die Kammer leitet; in der Retorte bildet sich, durch Zersetzung des Zuckers, Oxalsäure, welche einen Handelsartikel ausmacht, und die Kosten des Scheidewassers und des Syrups bezahlt.

Das schwefelsäurehaltige Wasser, welches sich auf dem Boden der Bleikammer findet, wird unter Fortsetzung der Operation immer reicher an Säure, und erhält danach ein grösseres specifisches Gewicht. Wenn es ein specifisches Gewicht von 1,15 bis 1,2 erlangt hat; so wird es in einen Bleikessel abgezapft, worin es gekocht wird, bis es ungefähr 1,5 spec. Gewicht bekommt. Das Wasser ist nämlich flüchtiger, als die wasserhaltige Säure, und verdunstet desshalb mit Hinterlassung der Säure; um aber alles Wasser wegzuschaffen, welches auf diese Weise abgeschieden werden kann, ist eine höhere Temperatur erforderlich, als das Blei ertragen kann, wesshalb dann die Säure in grosse Retorten von Glas oder in Destillirkessel von Platin gezapft und darin weiter erhitzt wird, und so lange, als noch Wasser überdestillirt. Dieses Wasser ist schwach säuerlich und wird aufbewahrt, um als Wasser in der Kammer benutzt zu werden. Die concentrirte Säure lässt man dann erkalten, und zapft sie in grosse Gefässe von Glas oder Fayence, die man *Dame-Jeanne* nennt, und mit Pfropfen von Fayence, die durch geschmolzenen Schwefel befestigt und darüber überbunden werden, um die Abstossung des Schwefels zu verhindern, verschlossen sind. Diese Gefässe werden, mit Stroh umgeben, in Körben verwahrt; denn im Falle sie zerbrechen, zerstört die ausfliessende Säure Alles, was sie trifft.

Die auf diese Weise bereitete, im Handel vorkommende,

sogenannte englische Schwefelsäure ist nun wasserhaltige Schwefelsäure, welche von allem Ueberschusse an Wasser befreit ist, und deren specifisches Gewicht bei + 12° 1,85 sein muss. Sie enthält indess verschiedene fremde Materien, welche theils von dem Wasser herrühren, welches auf den Boden der Kammer gegossen wird, theils aus schwefelsaurem Blei bestehen, das von der Bekleidung der Kammer aufgenommen ist, und theils aus saurem schwefelsaurem Kali, welches daher stammt, dass, bei Verbrennung des Schwefels mit Salpeter, Theile des Salzes entweder umhergeworfen oder von dem Dampfe mit fortgerissen werden. Diese Unreinigkeiten belaufen sich bisweilen bis auf 2½ bis 3 Procent vom Gewichte der Säure. Eine durch das Kalisalz verunreinigte Schwefelsäure kann durch gehöriges Einkochen bis zu 1,9 spec. Gewicht erhalten, welches dann eine sehr verunreinigte Säure anzeigt. Die Nordhäuser Schwefelsäure enthält etwas schwefelsauren Kalk und schwefelsaures Eisenoxyd. Von allen diesen muss die Säure durch Destillation befreit werden. Diese Operation ist schwer richtig zu bewerkstelligen, weil zur Destillation der Säure eine sehr hohe Temperatur erfordert wird, und weil in dem Grade, als die Säure übergeht, die aufgelösten Materien zu Boden fallen, wodurch ein stossweises Kochen entsteht, das entweder die Retorte mechanisch zertrümmert, oder ihren Hals und die Vorlage zersprengt, indem bei jedem Stosse eine Menge heisser Dämpfe mit Heftigkeit übergetrieben werden. Diesen Uebelständen kann indessen vorgebeugt werden, wenn man die Operation so einrichtet, dass der Boden der Retorte nicht erhitzt, sondern dass die Destillation mittelst von den Seiten und von oben angebrachter Wärme bewirkt wird, wodurch die Destillation sowohl stark als sicher vor sich geht. Was die Einzelnheiten bei dieser Operation betrifft, so verweise ich auf den Artikel: Destillation, im letzten Theile. Gay-Lussac schreibt vor, einen zusammengewickelten Platindrath in die Retorte zu legen, wobei sich die Säure von diesem aus in Dämpfe verwandelt; diess dauert aber nur eine Zeit lang, und sobald sich das schwefelsaure Bleioxyd gefällt hat, so entsteht wieder das stossende Kochen und die Gefahr, sowohl die Gefässe, als die Säure zu verlieren.

Die

Die Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht ist eine klare, farblose, ölartige Flüssigkeit, die man ehemals Vitriolöl oder Vitriolsäure nannte. Sie gehört zu den wenigst flüchtigen Flüssigkeiten, und kocht erst bei + 326°. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass eine wasserhaltigere Säure, d. h. die ein geringeres specifisches Gewicht besitzt, bei einer um so niedrigeren Temperatur kocht, je mehr sie Wasser enthält, und dass dabei nur Wasserdämpfe entweichen, während beim Kochen der concentrirten Säure diese selbst in Dämpfen aufsteigt. Das beim Kochen gebildete Gas verdichtet sich leicht zu einem dicken, weissen und schweren Rauche, welcher sauer riecht und leicht zum Husten reizt. Die Nordhäuser rauchende Säure erstarrt bei — 12° zu einer, aus kleinen Krystallnadeln zusammengesetzten Masse. Die gewöhnliche wasserhaltige Säure erstarrt erst bei — 34°, und bildet dann oft regelmässige, plattgedrückte sechsseitige Prismen.

Die Schwefelsäure hat eine starke Verwandtschaft zum Wasser, so dass sie, in schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, die Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht, und dabei an Gewicht und Umfang zunimmt, aber auch zugleich verdünnt wird. Mischt man dieselbe mit Wasser, so entsteht Wärme, und zwar in einem solchen Grade, dass die Vermischung mit einer gewissen Vorsichtigkeit gemacht werden muss, wenn nicht die Flüssigkeit zum Theil mit Explosion umhergeschleudert, oder das Gefäss, wenn es von Glas ist, zersprengt werden soll. Man muss daher nicht das Wasser zur Säure, sondern diese zum Wasser giessen. Am besten geschieht diess, wenn man das Wasser in eine wirbelnde Bewegung versetzt, und dann die Säure in einem dünnen Strahle mitten in den Wirbel hineingiesst, damit die Vereinigung der Säure mit dem Wasser nicht am Glase selbst, sondern mitten in der Flüssigkeit vor sich geht, auch die concentrirte Säure keine Zeit behält, zu Boden zu sinken. Sonst pflegt man auch dem Wasser kleinere Quantitäten Schwefelsäure auf einmal zuzusetzen und das Gemisch jedesmal eine Weile umzuschütteln.

Mischt man einen Theil Schnee mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure von 0°, so wird die Temperatur der Mischung + 100°. Lässt man diese nachher bis auf 0° erkalten, und

mengt sie dann mit dreimal so viel Schnee, so entstehen 20° bis 25° Kälte. Die Ursache davon ist, dass die Säure zuerst Wasser chemisch als Krystallwasser bindet, und dass dabei, wie bei allen chemischen Verbindungen, eine Quantität Wärme entwickelt wird, dass aber nachher, wenn man der erkalteten Säure noch mehr Schnee zusetzt, dieser von der flüssigen Säure aufgelöst wird, und von ihr Wärme aufnimmt, um ebenfalls flüssig zu werden, ganz so, wie es der Fall ist, wenn Salze durch Lösung im Wasser geschmolzen werden.

Bei Mischung der Schwefelsäure mit Wasser wird das Volumen des Gemisches, nach dem Abkühlen, kleiner, als das Volumen von beiden zusammengenommen vorher war. Gleiche Theile Säure und Wasser, gemischt und zu ihrer ursprünglichen Temperatur abgekühlt, verlieren $\frac{29}{1000}$, oder ziemlich 3 Procent von ihrem ersten Volumen. Man schrieb diesem Zusammenziehen anfänglich die Wärmeentwickelung beim Zusammenmischen der Säure und des Wassers zu; auch lässt sich nicht läugnen, dass dasselbe zur Erhöhung der Temperatur etwas beitragen mag. Indessen hat die Erfahrung nachher bewiesen, dass es eigentlich von der chemischen Vereinigung der wasserhaltigen Säure mit einem neuen Antheile Wassers herrühre, und man hat nachher gefunden, dass es Flüssigkeiten giebt, die beim Zusammenmischen Wärme entwickeln, ungeachtet das Gemisch nachher bei gehöriger Abkühlung ein grösseres Volumen einnimmt, als die gemischten Flüssigkeiten vor der Vermischung einnahmen, wie z. B. Weingeist und Wasser, wenn sie in gewissen Verhältnissen vermischt werden. Wenn sich die Schwefelsäure beim Vermischen erhitzt, so entstehen eigene bestimmte Verbindungen; setzt man z. B. zu einer Säure von 1,85 spec. Gewicht noch einmal so viel Wasser, als sie zuvor enthält, d. h. 18,5 Theile Wasser zu 100 Theilen Säure, so erwärmt sich die Säure sehr stark. Nach dem Erkalten bis zu + 16° ist ihr spec. Gewicht 1,78, und bei + 4° schiesst sie in Krystallen an, welche sich bei allen Temperaturen unter + 4° erhalten. Fügt man etwas weniger Wasser hinzu, so dass ein Theil der Säure flüssig bleibt, so erhält man sehr regelmässige Krystalle, von welchen die flüssige Säure abgegossen werden kann. Die krystallisirte

Säure kann als wasserhaltige Schwefelsäure mit Krystallwasser betrachtet werden. Setzt man zu 100 Theilen wasserhaltiger Säure 37 Theile Wasser, so findet die grösste Zusammenziehung des Volumens beider durch die Verbindung statt, und die Säure und das Wasser enthalten nun gleich viel Sauerstoff. Aus der Zusammenziehung sieht man, dass hier eine chemische Verbindung entsteht, obgleich diese dann nicht durch Krystallisation abgeschieden werden kann, weil sie bei den gewöhnlichen Temperaturen der Luft liquid ist. Das Wasser, welches über diese Menge zugesetzt wird, scheint nur die Säure zu verdünnen. Die Schwefelsäure scheint demnach sich mit Wasser in vier verschiedenen Verhältnissen chemisch verbinden zu können, welche sich unter sich verhalten wie 1, 2, 4 und 6. Die erste Verbindung sind die blättrigen Krystalle in der rauchenden Schwefelsäure, die zweite ist die gewöhnliche wasserhaltige Schwefelsäure, ($=\dot{H}\dddot{S}$), die dritte ist die krystallisirende, welche 1,78 spec. Gewicht hat, ($=\dot{H}^2\dddot{S}$), und die vierte, von 1,632 spec. Gewichte, ist diejenige, in welcher Säure und Wasser gleiche Mengen Sauerstoff enthalten ($=\dot{H}^3\dddot{S}$).

Folgende von Dalton gelieferte Tabelle zeigt, wie viel reine Schwefelsäure in verdünnter Schwefelsäure von verschiedenem specifischen Gewichte enthalten ist. Die dritte Columne giebt den Siedepunkt des Gemenges in Fahrenheit'schen Graden an, die ich, um Brüche zu vermeiden, nicht reducirt habe.

Spec. Gew.	Procent d. Säure.	Siedep. Fahrenheit.	Spec. Gew.	Procent d. Säure.	Siedep. Fahrenheit.
1,850	81	620°	1,801	70	460°
1,849	80	605	1,791	69	447
1,848	79	590	1,780	68	435
1,847	78	575	1,769	67	422
1,845	77	560	1,757	66	410
1,842	76	545	1,744	65	400
1,838	75	530	1,730	64	391
1,833	74	515	1,715	63	382
1,827	73	501	1,699	62	374
1,819	72	487	1,684	61	367
1,810	71	473	1,670	60	360

Spec. Gew.	Procent d. Säure.	Siedep. Fahrenheit.	Spec. Gew.	Procent d. Säure.	Siedep. Fahrenheit.
1,650	58,6	350°	1,300	30	240°
1,520	50	290	1,200	20	224
1,408	40	260	1,100	10	218

Dalton merkt dabei an, dass der Unterschied in dem specifischen Gewichte zwischen der 81- und 68procentigen Säure zu gering ist, um die Procente der wasserfreien Säure mit voller Sicherheit bestimmen zu können, und dass es daher zuverlässig ist, entweder den Siedepunkt zu beobachten, oder zu untersuchen, wie viel Wasser erfordert wird, die Säure bis zu dem specifischen Gewichte von 1,78 zu verdünnen.

Ueber den Gehalt der gemeinen Schwefelsäure an wasserhaltiger und wasserfreier Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten hat neuerlich Ure folgende glaubwürdige Tabelle geliefert:

Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.	Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.
100	1,8485	81,54	81	1,7245	66,05
99	1,8475	80,72	80	1,7120	65,23
98	1,8460	79,90	79	1,6993	64,42
97	1,8439	79,09	78	1,6870	63,60
96	1,8410	78,28	77	1,6750	62,78
95	1,8376	77,40	76	1,6630	61,97
94	1,8336	76,65	75	1,6520	61,15
93	1,8290	75,83	74	1,6415	60,34
92	1,8233	75,02	73	1,6321	59,55
91	1,8179	74,20	72	1,6204	58,71
90	1,8115	73,39	71	1,6090	57,89
89	1,8043	72,57	70	1,5975	57,08
88	1,7962	71,75	69	1,5868	56,26
87	1,7870	70,94	68	1,5760	55,45
86	1,7774	70,12	67	1,5648	54,63
85	1,7673	69,31	66	1,5503	53,82
84	1,7570	68,49	65	1,5390	53,00
83	1,7465	67,68	64	1,5280	52,18
82	1,7360	66,86	63	1,5170	51,37

Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.	Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.
62	1,5066	50,55	31	1,2260	25,28
61	1,4960	49,74	30	1,2184	24,46
60	1,4860	48,92	29	1,2108	23,65
59	1,4060	48,11	28	1,2032	22,83
58	1,4660	47,29	27	1,1956	22,01
57	1,4560	46,58	26	1,1876	21,20
56	1,4460	45,68	25	1,1792	20,38
55	1,4360	44,85	24	1,1706	19,57
54	1,4265	44,03	23	1,1626	18,75
53	1,4170	43,22	22	1,1549	17,94
52	1,4073	42,40	21	1,1480	17,12
51	1,3977	41,58	20	1,1410	16,31
50	1,3884	40,77	19	1,1330	15,49
49	1,3788	39,95	18	1,1246	14,68
48	1,3697	39,14	17	1,1165	13,86
47	1,3612	38,32	16	1,1090	13,05
46	1,3530	37,51	15	1,1019	12,23
45	1,3440	36,69	14	1,0953	11,41
44	1,3345	35,88	13	1,0887	10,60
43	1,3255	35,06	12	1,0809	9,78
42	1,3165	34,25	11	1,0743	8,97
41	1,3080	33,43	10	1,0682	8,15
40	1,2999	32,61	9	1,0614	7,34
39	1,2913	31,80	8	1,0544	6,52
38	1,2826	30,98	7	1,0477	5,71
37	1,2740	30,17	6	1,0405	4,89
36	1,2654	29,35	5	1,0336	4,08
35	1,2572	28,54	4	1,0268	3,26
34	1,2490	27,72	3	1,0206	2,446
33	1,2409	26,91	2	1,0140	1,63
32	1,2334	26,09	1	1,0074	0,8154

Diese Tabelle ist auf die Temperatur von $+ 25\frac{1}{2}^{0}$ berechnet, und Ure dringt darauf, die Temperatur bei Wägung der Säure genau zu beobachten, weil 6 Grade das specifische Gewicht derselben um 0,005 verändern, und concentrirte Säure, die bei $+ 15\frac{1}{2}$ Graden 1,848 wiegt, bei $+ 100^{0}$ nur noch ein specifisches Gewicht von 1,772 hat.

Die Schwefelsäure löst auf und zerstört, besonders bei höherer Temperatur, alle brennbare zusammengesetzte Körper. Sie absorbirt das ölbildende Gas und nimmt davon nach und nach ihr mehrfaches Volumen auf. Durch ihre Einwirkung auf organische Körper entstehen eigene Verbindungen, die sich wie Säuren mit zusammengesetztem Radikal verhalten und eigenthümliche Salze bilden; ich werde darauf in der Pflanzenchemie zurückkommen, bei der genauen Beschreibung der Produkte, die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Pflanzenstoffe gebildet werden. Die Schwefelsäure wird von vielen Körpern, welche Kohle in ihrer Zusammensetzung enthalten, selbst in der Kälte, geschwärzt, so dass hineinfallender Staub, Stückchen von Kork u. s. w. sie, nach Verhältniss der Menge, gelb, braun oder schwarz färben. Einige lösen sich jedoch in der Kälte darin auf, ohne sie zu färben, z. B. Zucker und Tischlerleim. Wird die geschwärzte Säure erhitzt, so zersetzt sich ein Theil derselben, indem die darin befindliche Kohle zu Kohlensäure oxydirt, die Säure aber in schweflige Säure verwandelt wird, welche mit der Kohlensäure in Gasgestalt entweicht. Ist der brennbare Körper auf Kosten der Säure völlig zerlegt und die Kohle oxydirt, so wird die Säure wieder klar und farblos. Man kann daher eine geschwärzte Säure durch Kochen völlig farblos und wasserhell machen. Die Ursache der Schwärzung der Säure ist, dass, wenn ein Körper hineinfällt, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, den gewöhnlichen Bestandtheilen der organischen Natur, besteht, der Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbinden und die Säure verdünnen; ein anderer Theil davon aber sich theils in eine Art Zucker, der mit dem Zucker in den Weintrauben und im Honig gleichartig ist, theils in Essigsäure verwandelt, und der Rückstand, welcher nun kohlehaltiger als vorher geworden ist, die Säure schwärzt. Verdünnt man die geschwärzte Säure mit Wasser, so fällt die Kohle mit einem sehr geringen Antheile Wasserstoff als schwarzes Pulver zu Boden. Erhitzt man sie hingegen, so wird die Kohle oxydirt und die Säure zerlegt. — Wegen dieses Umstandes darf die Schwefelsäure nur in Glasgefässen mit gut eingeschliffenen gläsernen Pfropfen aufbewahrt werden.

Die Schwefelsäure besteht aus 40,14 Theilen Schwefel und 59,86 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Schwefel sind darin mit 149,128 Th. Sauerstoff verbunden, das heisst, sie besteht aus 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff, $=\dddot{S}$, und ihr Atomgewicht ist 501,165. In ihren neutralen Verbindungen mit oxydirten Körpern oder Salzbasen, nimmt eine jede der letzteren, auf jedes Atom Sauerstoff, welches sie enthält, ein Atom Schwefelsäure auf; so dass, wenn die Salzbasis nur 1 Atom Sauerstoff enthält, sie mit 1 Atom Schwefelsäure ein neutrales Salz bildet; enthält aber die Salzbasis 3 Atome Sauerstoff, so nimmt sie 3 Atome Schwefelsäure auf, woraus folgt, dass, wenn sich diese Säure überhaupt mit Salzbasen zu völlig gesättigten Verbindungen verbindet, die Menge der letztern, die zur Sättigung erforderlich ist, genau $\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff, als die gesättigte Menge Säure enthält, so dass diejenige Quantität Alkali, Erde oder Metalloxyd, welche 100 Theile Schwefelsäure sättiget, 19,96 Theile Sauerstoff enthält. Einige nehmen an, dass die Schwefelsäure gerade 60 Th. Sauerstoff enthalte, und dass ihre Sättigungscapacität gerade 20 sei. Diess gründet sich auf eine Vermuthung, betreffend das Verhältniss zwischen dem Gewichte der Volumen der einfachen Körper, welche ich in einem späteren Theile näher zu untersuchen Gelegenheit haben werde.

2. Unterschwefelsäure.

Die Unterschwefelsäure wurde erst im J. 1819 von Gay-Lussac und Welter entdeckt. Der letztere wollte sich zu einer Analyse des Mangansuperoxyds der schwefligen Säure bedienen, und fand, dass sich dabei ein Mangansalz gebildet hatte, dessen Säure sich durch Barytsalze nicht ausscheiden liess. Unter Beihülfe Gay-Lussac's mittelte er nachher durch Versuche aus, dass dieses Salz eine neue Schwefelsäure enthielt, welche mehr Sauerstoff als die schweflige Säure, aber weniger als die Schwefelsäure enthält. — Gay-Lussac gab ihr den Namen *Acide hyposulfurique*, welches Gilbert mit Unterschwefelsäure wiedergegeben hat.

Man erhält sie auf folgende Weise: Mangansuperoxyd wird zu einem äusserst feinen Pulver gerieben, mit Wasser übergossen, und in dieses Wasser Schwefligsäuregas hineingeleitet. Die schweflige Säure wird vom Wasser aufgenom-

men, und in wenigen Augenblicken vom Superoxyd gesättiget, welches dadurch zu Oxydul reducirt wird, während sich eine Verbindung der neuen Säure mit Manganoxydul bildet. Bei dieser Operation erhitzt sich die Flüssigkeit allmählig, und nach Heeren kann ihre Temperatur bis + 50° steigen. Diess muss man zu verhindern suchen, weil unter Mitwirkung von Wärme die schweflige Säure doppelt so viel Mangansuperoxyd zersetzt, mit dem sie dann schwefelsaures Manganoxydul bildet, dessen Bildung gänzlich zu verhindern zwar unmöglich sein möchte, welches aber in nur unbedeutender Menge entsteht, wenn man die Flüssigkeit während der Operation kalt erhält. Enthält das Superoxyd, wie es häufig der Fall ist, Manganoxydhydrat, so entsteht durch die Zersetzung des letzteren mit der schwefligen Säure ein Gemenge von schwefelsaurem und schwefligsaurem Manganoxydul. — Sobald man aufgehört hat, durch die Flüssigkeit Schwefligsäuregas zu leiten, filtrirt man sie und vermischt sie mit einer Auflösung von Schwefelbarium. Dieses zersetzt sich damit; der Schwefel schlägt sich mit dem Mangan als Schwefelmangan nieder, während sich der Sauerstoff des Manganoxyduls und die damit verbundene Unterschwefelsäure mit dem Barium zu unterschwefelsaurer Baryterde verbinden, die in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelmangans wird diese bis zur Krystallisation abgedampft, und die Krystalle, um sie völlig rein zu erhalten, wiederum in Wasser aufgelöst und die Auflösung wieder abgedampft. Zur Ausscheidung des Manganoxyduls nahmen Gay-Lussac und Welter Baryterdehydrat; allein hierdurch erreicht man nicht vollkommen den Zweck; das von Heeren in Anwendung gebrachte Schwefelbarium ist zugleich weniger kostbar und besser.

Das reine Salz wird nachher fein gepulvert, gewogen, in Wasser aufgelöst und zu 100 Theilen aufgelöstem Salze 18,78 Theile Schwefelsäure von 1,849 specifischem Gewichte, die vorher mit ihrem 3- bis 4fachen Gewichte Wasser verdünnt worden, zugesetzt. Dadurch wird die Baryterde genau ausgeschieden und die neue Säure bleibt rein in der Flüssigkeit zurück. Sie wird darauf im luftleeren Raum über Schwefelsäure abgedunstet und kann bis zu einem gewissen Grade concentrirt werden. Versucht man, diese Concentra-

tion bis über den Punkt hinaus fortzusetzen, wo die Flüssigkeit ein specifisches Gewicht von 1,347 hat; so wird die Säure zerlegt, indem schweflige Säure entwickelt wird und Schwefelsäure in der Flüssigkeit zurückbleibt. Dasselbe tritt ein, wenn sie erwärmt wird, und zwar in concentrirtem Zustande noch vor dem Siedepunkt des Wassers.

Diese Säure löst das Zink unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, und wird weder durch Salpetersäure, noch durch Chlor, noch durch Mangansuperoxyd, in Schwefelsäure verwandelt, wenn sie nicht damit bis zum Sieden erhitzt wird. Heeren giebt an, dass die Säure, lange der Luft ausgesetzt, sich nach und nach in Schwefelsäure verwandelt. Sie besteht aus 44,59 Theilen Schwefel und 55,41 Theilen Sauerstoff, was 2 Atome Schwefel und 5 Atome Sauerstoff ausmacht. Ihr Atom, $= \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{S}\!\!/}$, wiegt 902,33. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 11,08, und ihre Zusammensetzung ist dabei von solcher Beschaffenheit, dass beim Glühen ihrer Salze ein neutrales schwefelsaures Salz zurückbleibt, und eine Quantität schweflige Säure entweicht, welche für sich hinreichend gewesen sein würde, mit derselben Basis ein neutrales schwefligsaures Salz zu geben, — oder die Schwefelsäure und schweflige Säure sind in derselben in solchem Verhältnisse verbunden, dass beide eine gleiche Menge Schwefel enthalten. Man kann sie als eine Verbindung von 1 Atom Schwefelsäure mit 1 Atom schwefliger Säure betrachten.

3. Schweflige Säure.

Wenn Schwefel in der Luft verbrennt, so entsteht eine eigene, saure, erstickend riechende Gasart, welche schweflige Säure genannt wird.

Am leichtesten erhält man dieses Gas, nach Berthier, wenn man ein Gemenge von 4 Theilen Schwefelblumen und 5 Theilen fein gepulverten Braunsteins in einer kleinen Glasretorte erhitzt. Die Hälfte des Schwefels oxydirt sich auf Kosten des Superoxyds zu schwefliger Säure, während sich die andere Hälfte mit dem Mangan zu Schwefelmangan verbindet. Man erhält es auch, und sicherer rein, als auf die eben genannte Art, wenn man concentrirte Schwefelsäure mit Kupferfeile oder mit Quecksilber in einer Retorte kocht.

Das Metall oxydirt sich dabei und reducirt die Säure zu schwefliger Säure, welche in Gasgestalt entweicht und welches, da es in Wasser bedeutend auflöslich ist, über Quecksilber aufgefangen werden muss.

Die beste Methode, dieses Gas zu gewissen technischen Anwendungen, wie z. B. zur Darstellung der schwefligsauren Alkalien u. dergl., in grösseren Mengen zu bereiten, besteht darin, dass man in einer Retorte trockene und grob zerstossene Holzkohle mit so viel concentrirter Schwefelsäure vermischt, dass das Gemenge eine feuchte, zusammenhängende, aber nicht flüssige Masse bildet, durch welche Beschaffenheit auch die Gefahr des Uebersteigens während der Gasentwickelung vermieden wird. Man erhitzt die Retorte gelinde in einer Sandkapelle, wobei sich die Kohle auf Kosten der Schwefelsäure zu Kohlensäuregas oxydirt, und sich ein Gemenge von 2 Volumenth. Schwefligsäuregas und 1 Th. Kohlensäuregas entwickelt. Darum beschränkt sich auch die Anwendung dieser Methode nur auf solche Fälle, wobei die Gegenwart des Kohlensäuregases nichts schadet. Die Operation kann so lange fortgesetzt werden, als noch Schwefelsäure unzersetzt übrig ist; das Kohlenpulver bleibt zuletzt trocken in der Retorte zurück, welche man auf diese Weise zu verlieren nicht Gefahr läuft. Diese Methode ist von Knezaurek angegeben worden.

Die schweflige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ein Gas; bei höheren Graden von Kälte aber und durch starken Druck, z. B. von 3 bis 5 Atmosphären, kann sie zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet werden. Um liquide schweflige Säure zu erhalten, verfährt man, nach Bussy's Vorschrift, auf folgende Weise: Man leitet zuerst Schwefligsäuregas durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, um es von aller Feuchtigkeit zu befreien. Hierauf lässt man es in einen Glaskolben treten, welcher mit einem Gemenge von 1 Th. feingeriebenem Kochsalz und 2 Th. Schnee oder zerstossenem Eis umgeben ist. Hierdurch wird das Gefäss bis zu — 18° bis 20° abgekühlt, wodurch das Gas, ohne alle Beihülfe eines stärkeren Druckes, condensirt und liquid wird. Es stellt nun eine farblose, klare, sehr flüchtige Flüssigkeit von ungefähr 1,45 spec. Gewicht dar, welche schon bei — 10° kocht. Sie kann sich indess bei einer noch höhe-

ren Temperatur der umgebenden Luft liquid erhalten, weil sie durch ihre eigene Verdunstung sich unter — 10° abkühlt. Wird sie in Wasser getropft, welches einige Grade über 0° Temperatur hat, so verflüchtigt sich sogleich ein Theil, ein anderer löst sich im Wasser auf, und noch ein anderer Theil fällt, als ein schwerer ölartiger Körper, zu Boden. Wird sie in diesem Zustande mit einem festen Körper, z. B. einer Glasröhre, berührt, so geräth sie in's Kochen, und das Wasser wird so stark abgekühlt, dass es auf der Oberfläche, oder selbst durch seine ganze Masse gefriert. Die liquide schweflige Säure ist so flüchtig, dass, wenn man auf eine, mit Baumwolle umwickelte Kugel eines Weingeistthermometers bei + 10° schweflige Säure tropft, das Thermometer in der Luft bis — 57°, und im Vacuum bis zu — 68° sinkt. Quecksilber gefriert in der Thermometerkugel, und Bussy hat sogar Alkohol zum Erstarren gebracht. Wird Chlor-, Ammoniak- oder Cyangas durch eine kleine Glaskugel geleitet, welche mit Baumwolle umgeben, die mit schwefliger Säure befeuchtet ist, so wird diese Kugel so abgekühlt, dass die Gase ohne alle Hülfe eines stärkeren Drucks condensirt werden.

Bei gewöhnlicher Lufttemperatur ist die schweflige Säure ein farbloses Gas von dem erstickenden Geruch des verbrennenden Schwefels und einem ähnlichen, sehr unangenehmen Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 2,247. Es wird sowohl von Wasser als Alkohol in Menge aufgesogen. Nach Saussure nimmt 1 Maass Wasser $43\frac{3}{4}$ Maass, und 1 Maass Alkohol $115\frac{3}{4}$ M. schwefligsaures Gas auf. Diese Sättigung von Wasser oder Alkohol mit dem Gase geschieht einfach dadurch, dass man letzteres durch eine Röhre so lange in die kalt erhaltene Flüssigkeit leitet, als es noch davon absorbirt wird. Das spec. Gewicht des damit gesättigten Wassers ist, nach Fourcroy, 1,04, nach Thomson 1,05, und enthält nur 4 Procent seines Gewichts Säure. Durch Kochen wird das Gas wieder vollständig ausgetrieben, so dass das reine Wasser übrig bleibt. In einem offnen Gefässe der Luft ausgesetzt oder längere Zeit in einer schlecht verschlossnen Flasche aufbewahrt, nimmt diese Flüssigkeit Sauerstoff auf, indem sich die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt. Dasselbe geschieht, wenn man braunes Bleisuper-

oxyd hineinschüttet, wodurch ihr Geruch augenblicklich verschwindet.

Leitet man feuchtes Schwefligsäuregas in ein bis — 10° bis 15° abgekühltes Gefäss, so erhält man, nach A. de la Rive, eine starre Verbindung von schwefliger Säure mit Wasser, die sich in Gestalt dünner, farbloser Krystallblättchen auf den Wänden absetzt. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn die liquide schweflige Säure in der Luft verdunstet; sie bildet sich in diesem Falle durch die Verdichtung der Luftfeuchtigkeit, ist aber dann mit Eis gemengt. Da sie nur unter — 5° bestehen kann, so fängt sie, sobald die Lufttemperatur über diesen Grad hinaus steigt, Schwefligsäuregas auszudunsten an, und ist die Temperatur der umgebenden Luft über 0°, so verwandeln sich die Krystalle augenblicklich in Wasser und Schwefligsäuregas. Sie haben einen nicht unangenehm sauren Geschmack, und bestehen, nach einer annähernden Analyse aus $\frac{4}{5}$ Wasser und $\frac{1}{5}$ Säure. Hiernach würde das Wasser darin 7mal so viel Sauerstoff enthalten als die Säure. Dieses ungewöhnliche Verhältniss von Wasser, welches man auch bei der krystallisirten Verbindung von Wasser mit Chlor findet, scheint den Verbindungen eigen zu sein, die das Wasser bei sehr niedrigen Temperaturen mit anderen Körpern eingeht.

Die schweflige Säure ist eine der schwächsten Säuren, und wird, mit Ausnahme der Kohlensäure und Cyanwasserstoffsäure, von allen übrigen ausgetrieben.

Phosphor- und Schwefel-Wasserstoffgas werden von der schwefligen Säure condensirt und der Phosphor oder Schwefel durch sie daraus niedergeschlagen. Diess findet jedoch beim Schwefelwasserstoffgase nicht statt, sobald beide Gase trocken sind. Kommt aber Wasser hinzu, so werden die Gase augenblicklich zerlegt, und es bildet sich ein schwefelhaltiges Magma, welches, nach Thomson's Behauptung, eine eigene, aus Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Säure sein soll, welches indessen wenig wahrscheinlich erscheint. Wird mehr Wasser zugesetzt, so bleibt bloss Schwefel zurück. Mit Sauerstoffgas über Quecksilber vermischt, erleidet die schweflige Säure keine Veränderung; setzt man aber Wasser hinzu, so werden allmählig beide Gasarten absorbirt, und es wird Schwefelsäure gebildet. Dabei ver-

binden sich immer 2 Theile Schwefligsäuregas mit 1 Theile Sauerstoffgas.

Das Schwefligsäuregas bleicht die thierischen Körper und zerstört die Pflanzenfarben. Man bedient sich daher desselben in Fabriken beim Bleichen seidener und wollener Zeuche; man nennt diese Arbeit *Schwefeln*, und braucht dazu das Gas, welches sich von brennendem Schwefel entwickelt. Die flüssige Säure hat dieselben bleichenden Eigenschaften, wie das Gas. Sie röthet die Lackmustinktur oder andere blaue Pflanzenfarben nicht so, wie die anderen Säuren, sondern vertilgt sie gänzlich; doch ist dazu erforderlich, dass sie völlig frei von Schwefelsäure sei, weil diese die Farben wieder herstellt. Wenn man z. B. eine rothe Rose in schweflige Säure eintaucht, so wird sie sogleich gebleicht, erhält aber ihre rothe Farbe wieder, wenn man sie nachher in verdünnte Schwefelsäure taucht. Die Ursache dieser Erscheinung liegt, nach v. Grotthuss's Versuchen, darin, dass die schweflige Säure sich mit den färbenden Stoffen verbindet und dadurch einen farbenlosen Körper hervorbringt; kommt aber dieser mit einer stärkeren Säure in Berührung, so verbindet sich der Farbestoff mit dieser, die schweflige Säure wird ausgetrieben, und ein anderer vom Zutritt der neuen Säure abhängiger Farbenton hervorgebracht. Manche Farben, z. B. Cochenille, werden von der schwefligen Säure nicht angegriffen, andere hingegen, z. B. Fernambuck, gänzlich von ihr zerstört. Uebrigens pflegt das durch schweflige Säure Gebleichte, während des Verfliegens der Säure in der Luft, sich wieder zu färben.

Die schweflige Säure besteht aus 50,144 Th. Schwefel und 49,856 Th. Sauerstoff, oder 100 Schwefel sind darin mit 99,42 Sauerstoff verbunden, was 1 Atom Schwefel und 2 At. Sauerstoff ausmacht; in der Schwefelsäure nimmt also der Schwefel $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff auf, als in der schwefligen Säure. Ihre Sättigungscapacität ist 24,928, das heisst, das Oxyd, welches damit ein neutrales Salz bildet, enthält halb so viel Sauerstoff, als die Säure. Ihr Atomgewicht ist 401,165. Ihr Zeichen ist $\ddot{S}$.

Nach der Ansicht einiger Chemiker soll die schweflige Säure aus gleichen Theilen Schwefel und Sauerstoff bestehen. Um diess unbezweifelt darzulegen, hat man das specifische

Gewicht des Gases zu 2,2185 angegeben. So müsste es in der That sein, wenn das Sauerstoffgas, indem es sich mit Schwefel verbindet und in Schwefligsäuregas verwandelt, sein Volumen nicht veränderte. Diess ist aber nicht der Fall; das Volumen des Gases vermindert sich dabei, und sein spec. Gewicht ist, wie schon oben angegeben wurde, nach meinen Versuchen 2,247. Thénard und Gay-Lussac haben es bis zu 2,255 gefunden. Die Ursache hiervon ist in der leichten Coërcibilität des Schwefligsäuregases begründet, in Folge deren es durch den atmosphärischen Druck etwas stärker zusammengedrückt wird, als es der Fall sein würde, wenn es ein permanentes oder schwer condensirbares Gas wäre. Folgende, aus den Angaben von Oersted entlehnte Tabelle zeigt, in welchem ungleichen Grade atmosphärische Luft und Schwefligsäuregas durch denselben Druck zusammengedrückt werden, unter Voraussetzung von ursprünglich gleichen Volumen und gleicher Temperatur. Die Zahlen geben die relativen Volumen-Verminderungen an.

Gas.	Atmosph. Luft.	Gas.	Atmosph. Luft.
1,	1,	2,7595	2,7240
1,0261	1,0259	2,8207	2,7819
1,0754	1,0768	2,8886	2,8423
1,0229	1,1215	2,9556	2,9057
1,1750	1,1729	3,0240	2,9717
1,2302	1,2297	3,0974	3,0407
1,2942	1,2937	3,1733	3,1130
1,3644	1,3634	3,3186	3,1889

Es ist klar, dass bei Verminderung des atmosphärischen Drucks das Schwefligsäuregas sich in einem zunehmend grösseren Verhältniss, als die Luft, ausdehnen muss. Diess ist die Ursache, warum man seine genaue Zusammensetzung nicht aus seinem specifischen Gewicht ableiten kann.

4. Unterschweflige Säure.

Diese niedrigste Säure des Schwefels kannte man schon längst in ihren Verbindungen mit Salzbasen; man betrachtete sie aber nicht als eine eigenthümliche Säure, sondern man nahm an, ihre Salze, die man geschwefelte schwefligsaure Salze (*Sulfites sulfurés*) nannte, hätten eine mit den

Doppelsalzen analoge Zusammensetzung. Berthollet entdeckte, dass Eisen und Zink von tropfbarflüssiger schwefliger Säure aufgelöst werden können, ohne dass Wasserstoffgas dabei entwickelt würde, und dass dabei eigene, farblose, krystallisirbare Salze gebildet würden, aus welchen andere Säuren die schweflige Säure nebst dem Schwefel ausschieden. Späterhin entdeckte Vauquelin die Verbindung dieser Säure mit Natron, welche dadurch erzeugt wird, dass man Schwefelnatrium eine Zeit lang der Einwirkung der Luft aussetzt. Als Dulong eine niedrigere Säure des Phosphors entdeckt hatte (von welcher weiter unten die Rede sein wird) gerieth Gay-Lussac auf die Vermuthung, dass die Säure in den geschwefelten schwefligsauren Salzen ebenfalls eine eigenthümliche Säure sein möchte, in welchen die Basis mit dem Schwefel und der schwefligen Säure zugleich verbunden sei, oder in welchen beide zusammen eine Menge Basis sättigten, welche die schweflige Säure für sich allein würde neutralisiren können; und diese Vermuthung ist neuerlich auch durch sehr interessante Versuche von Herschel bestätigt worden.

Wir können diese Säure noch nicht in isolirter Gestalt darstellen, wenn sie nicht etwa einer von denjenigen Körpern ist, welche man durch Behandlung der wasserfreien Schwefelsäure mit Schwefel erhält; denn sobald man sie auf nassem Wege aus ihren Verbindungen abzuscheiden sucht, wird sie zerstört, indem Schwefel sich niederschlägt und schweflige Säure in der Flüssigkeit zurückbleibt. Sie bildet sich, entweder wenn schwefligsaure Salze in verschlossenen Gefässen mit gepulvertem Schwefel digerirt werden, oder wenn im Wasser aufgelöstes Schwefelkalium so lange der Luft ausgesetzt wird, bis dasselbe beinahe farblos geworden ist, oder wenn man Schwefligsäuregas in eine Auflösung von Schwefelalkali leitet, so lange als noch Schwefel gefällt wird, oder endlich, wenn Zink- oder Eisenfeile in tropfbarflüssiger schwefliger Säure aufgelöst werden, wo man die Säure dann auf andere Basen, z. B. Erden und Alkalien, übertragen kann, wenn man die Metallsalze mit solchen niederschlägt. Indem sich das Zink oder Eisen oxydirt und auflöst, verwandelt es $\frac{2}{3}$ der schwefligen Säure in unterschweflige Säure, die sich mit der

Hälfte des gebildeten Oxyds verbindet, während das übrige $\frac{1}{3}$ der schwefligen Säure sich mit der andern Hälfte desselben Oxyds verbindet. Es entsteht also hierbei ein Gemenge von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Eisenoxydul oder Zinkoxyd. Es ist anzunehmen, dass gewisse Schwefelmetalle, wie z. B. das niedrigste Schwefeleisen, nur unterschwefligsaures Salz bilden werden, weil sich der Schwefel mit der schwefligen Säure verbinden und damit unterschweflige Säure bilden wird.

Wenn man den Auflösungen der mit dieser Säure gebildeten Salze eine stärkere Säure tropfenweise zusetzt, so wird jene frei und erhält sich für einen Augenblick unzersetzt in der Auflösung; nach einigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit, es wird Schwefel niedergeschlagen und der Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar.

Die unterschweflige Säure besteht aus 66,80 Theilen Schwefel und 33,20 Theilen Sauerstoff, und der Schwefel ist darin mit halb so viel Sauerstoff, als in der schwefligen Säure, verbunden, was gleiche Atome von beiden ausmacht. Ihre Sättigungscapacität ist 16,6 oder die Hälfte von ihrem Sauerstoffgehalt. Wegen dieses Umstandes nehmen wir an, dass das Atom dieser Säure eigentlich aus 2 Atomen Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt sei und 602,33 wiege. Es wird mit $\dot{\overline{S}}$ bezeichnet.

Der Schwefel kann mit wasserfreier Schwefelsäure Verbindungen eingehen, und es war nicht unwahrscheinlich, dass hierdurch unterschweflige Säure entstehen werde. 1 Th. Schwefel und 5 Th. wasserfreie Schwefelsäure bilden eine braune, klare Flüssigkeit. Bei 7 Theilen Säure erhält man eine grüne, und bei 10 Th. Säure eine schön blaue Flüssigkeit, die nun eine grosse Menge rauchender Schwefelsäure blau färben kann. Alle diese Verbindungen zersetzen sich bald wieder unter Entwickelung von schwefliger Säure, die sich zu liquider Säure condensirt, wenn das Gefäss verschlossen ist. Von Wasser werden sie augenblicklich zersetzt; es schlägt sich Schwefel nieder und es entwickelt sich Schwefligsäuregas, gerade so wie es bei unterschwefliger Säure der Fall ist. Diese Verbindungen sind von Vogel in Baireuth entdeckt worden, bei seinen Untersuchungen über die Natur der rauchenden Schwefelsäure.

Schweigger

Schweigger fand, dass, wenn man Schwefel in die Vorlage legt, in welche man die wasserfreie Schwefelsäure abdestillirt, und die Fugen, nachdem der grösste Theil der Luft im Apparate durch die Wärme ausgetrieben worden ist, luftdicht verschliesst, nach beendigter Destillation die wasserfreie Schwefelsäure, während des Erkaltens, wieder von dem Schwefel, womit sie sich in der Vorlage verbunden hatte, zu der wasserhaltigen Schwefelsäure in der Retorte, von welcher sie abdestillirt worden war, zurückgeht. Diese Thatsache scheint gegen die Idee zu streiten, dass man die braune Verbindung von Schwefel und Schwefelsäure als ein Oxyd vom Schwefel betrachten könne.

II. Säuren und Oxyde des Stickstoffs.

1. Salpetersäure.

Die Salpetersäure findet sich ziemlich selten fertig gebildet in der Natur, und im freien Zustande niemals. Spuren davon, verbunden mit Ammoniak, findet man fast immer im Regenwasser nach Gewittern. Im Mineralreich kommt sie in Verbindung mit Kali und Natron vor. Das Salz, welches sie mit dem Kali bildet, und welches in grosser Menge im Handel vorkommt, ist allgemein bekannt unter dem Namen Salpeter. Da man aus diesem die Säure gewinnt, so hat dieselbe den Namen Salpetersäure beibehalten, ungeachtet der Name ihres Radikals in keinem Zusammenhang damit steht.

Die Salpetersäure wird durch Destillation einer Mischung von salpetersaurem Kali mit Schwefelsäure erhalten, in einem Apparate, wie Fig. 1. Tab. III, dessen Vorlage mit einer Leitungsröhre zur Abführung gasförmiger Substanzen versehen ist. Die Retorte braucht nicht, wie in der Figur, mit einer Sicherheitsröhre versehen zu sein, sondern es kann ihre Flaschenöffnung mit einem eingeschliffenen Glaspfropf verschlossen werden. In Ermangelung einer tubulirten Retorte kann man auch eine untubulirte anwenden, dann aber muss der Hals, nach Einschüttung des Salpeters, sorgfältig gereinigt, und die Schwefelsäure hierauf vermittelst eines Trichters mit so langer Röhre eingegossen werden, dass

keine Säure auf den Retortenhals fliessen kann, was man auch nachher beim Herausziehen des mit Säure benetzten Trichters sorgfältig zu vermeiden suchen muss. Auf 100 Theile Salpeter nimmt man 97 Th. concentrirte Schwefelsäure. Die Retorte mit dem Gemische wird in einem Sandbad erhitzt, und während der ganzen Operation braucht man keine höhere Temperatur als + 125°. Die von Anfang an teigige Masse kommt nicht eher zum Schmelzen, als bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, wobei sich zuletzt gelbe Dämpfe zeigen und sich etwas Sauerstoffgas entwickelt, welches durch die Ableitungsröhre weggeht. Sobald das Salz in der Retorte geschmolzen ist, nimmt man die Vorlage mit der Säure ab, hebt die Retorte aus dem Sandbade heraus und giesst das geschmolzene Salz durch die Flaschenöffnung, oder, wenn keine solche vorhanden ist, durch den, vorher etwas erwärmten und so von aller anhängenden Säure befreiten Retortenhals aus. Auf diese Weise schafft man am leichtesten den Rückstand aus der Retorte heraus. Er besteht aus zweifach schwefelsaurem Kali, welches nun, nachdem es, am besten in einer Platinschale, erstarrt ist, zu mehrfachem Behuf aufbewahrt werden kann.

Bei dieser Operation ist gerade doppelt so viel Schwefelsäure angewendet worden, als zur Sättigung des Kali's im Salpeter gerade erforderlich gewesen wäre, und diess ist die Ursache, warum das in der Retorte zurückbleibende Salz zweifach schwefelsaures Kali ist. Der Verlauf dabei ist folgender: die eine Hälfte der Schwefelsäure verbindet sich mit dem Kali des Salpeters und macht die Salpetersäure daraus frei, welche sich mit dem Wasser vereinigt, das von der Schwefelsäure, indem sie sich mit dem Kali verbindet, frei wird. Die andere Hälfte der Schwefelsäure verbindet sich, ohne aber ihr Wasser fahren zu lassen, mit dem schwefelsauren Kali zu zweifach schwefelsaurem Salz, welches das in ihm enthaltene Wasser bei der zur Abdestillirung der Salpetersäure angewendeten Temperatur nicht fahren lässt. Die wasserhaltige Salpetersäure destillirt von dem Salze ab und geht in die Vorlage über. Wendet man, wie man ehemals vorschrieb, nur gerade so viel Schwefelsäure an, als das Kali des Salpeters, um ein neutrales Salz zu bilden, erfordert, nämlich gerade halb so viel als nach der

vorhergehenden Vorschrift, so treten eine Menge Erscheinungen ein, die man früher weder zu vermeiden noch zu erklären verstand, von denen aber neuerlich Phillips gezeigt hat, dass sie durch Anwendung der doppelten Menge Schwefelsäure vermieden werden können, und deren Grund jetzt von Mitscherlich ausgemittelt worden ist.

Ich werde nun auch diese fehlerhafte Bereitungsmethode beschreiben, da die Kenntniss ihres Verlaufes von Interesse ist. Nach dieser Methode destillirt man 100 Th. Salpeter mit $48\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure, nämlich gerade mit der Quantität, die mit dem Kali des Salpeters ein neutrales Salz bildet. Hierbei entsteht bei einer gelinden Hitze, von + 125°, zweifach schwefelsaures Kali, indem die Hälfte des Salpeters zersetzt wird und die Säure davon in die Vorlage überdestillirt, worauf bei dieser Temperatur nichts mehr übergeht. Die Hitze wird alsdann verstärkt, das Salz fängt an zu schmelzen und die ganze Masse stark sich aufzublähen, so dass sie leicht übersteigen kann. Zugleich erfüllt ein rother Rauch die Gefässe, und es entwickelt sich Sauerstoffgas, welches durch die Ableitungsröhre der Vorlage entweicht. Die überdestillirende Säure wird zuletzt dunkelroth. Man hatte bald erkannt, dass diese Erscheinungen auf einer Zersetzung der Salpetersäure in salpetrige Säure und Sauerstoffgas beruhten, und man nahm an, dass die wasserhaltige Schwefelsäure nicht so viel Wasser enthielte, als die Salpetersäure nöthig hätte, zufolge dessen der Theil der Salpetersäure, welcher dieses zu ihrem Bestehen nothwendige Wasser nicht vorfand, zersetzt würde und Sauerstoffgas entwickelte. Auf den Grund dieser Annahme schlug Phillips die Anwendung der doppelten Menge Schwefelsäure vor, und es glückte ihm, die ganze Menge der Salpetersäure fast ohne alle Zersetzung zu erhalten; er glaubte zu finden, dass die Salpetersäure $1\frac{1}{2}$mal so viel Wasser aufgenommen habe, als die Schwefelsäure, in der zur Bildung von neutralem schwefelsauren Kali erforderlichen Menge angewandt, hätte liefern können. Mitscherlich zeigte hierauf, dass die Ursache der Zersetzung der Säure nicht in einem Mangel an Wasser besteht, sondern darin, dass bei + 125° die Schwefelsäure den Salpeter nicht weiter zersetzen kann, als bis sie mit seinem Kali zweifach schwefelsaures Salz

gebildet hat. Das so gebildete saure Salz vermag erst bei einer höheren Temperatur den übrigen Salpeter zu zersetzen und sich mit seinem Kali zu neutralem Salz zu verbinden; allein diese Temperatur ist schon so hoch, dass die Salpetersäure davon zersetzt wird, gleich wie es bekanntlich mit den Dämpfen der concentrirten Säure der Fall ist, wenn man sie durch eine bis zu demselben Grade erhitzte Röhre treibt.

Die Produkte dieser beiden verschiedenen Bereitungsmethoden der Salpetersäure sind von einander sehr verschieden.

Die bei ersterer Operation in die Vorlage übergegangene Säure ist entweder ganz farblos, oder besitzt nur eine schwach gelbliche Farbe. Sie ist wasserhaltige Salpetersäure in ihrem concentrirtesten Zustand. Wasserfreie Salpetersäure hat man noch nicht darstellen können. Die gelbliche Farbe, welche die Säure zuweilen hat, rührt von einer geringen Menge salpetriger Säure her, die sich öfters zu Ende der Operation bildet. Das specifische Gewicht dieser Säure ist 1,522 bei + 12°. Bei gelindem Erhitzen geht die salpetrige Säure weg, die Farbe verschwindet und das spec. Gewicht vermindert sich zu 1,521. Nach Mitscherlich enthält die Säure von 1,522 spec. Gewicht 13,83 p. Ct. Wasser, was weniger ist, als sie enthalten müsste, wenn sie alles Wasser, welches die Schwefelsäure abgeben konnte, aufgenommen hätte; allein nach Austreibung der salpetrigen Säure enthält die Säure von 1,521 spec. Gewicht $14\frac{1}{4}$ p. Ct. Wasser, dessen Sauerstoff $\frac{1}{5}$ vom Sauerstoffgehalt der Salpetersäure ist und also die richtige Proportion ausmacht. Phillips, der vorher die Zusammensetzung der wasserhaltigen Salpetersäure untersucht hatte, fand darin 19,84 p. Ct. Wasser, was, nach einer gleichen Quantität wasserfreier Säure berechnet, $1\frac{1}{2}$mal so viel beträgt, als Mitscherlich fand. Es ist unbekannt, ob die von Phillips untersuchte Säure, deren spec. Gewicht 1,5033 war, zufälligerweise diese grössere Wassermenge enthielt, oder ob wirklich eine solche bestimmte Verbindung von Salpetersäure mit Wasser existirt. Die höchst concentrirte wasserhaltige Säure bildet in der Luft einen weissen Rauch, indem ihr Dampf die Luftfeuchtigkeit condensirt, ähnlich wie es bei der wasserfreien Schwefelsäure der Fall ist. Bei einem

specifischen Gewichte von 1,522 kocht die Salpetersäure, nach Mitscherlich, bei +86°. Wird sie überdestillirt, so erleidet sie durch den Einfluss der Hitze eine theilweise Zersetzung und man erhält ein stark gelb gefärbtes Destillat. Der Kochpunkt der von salpetriger Säure völlig befreiten Säure ist noch nicht bestimmt. Werden die Dämpfe der wasserhaltigen Säure durch eine bis zum anfangenden oder kaum anfangenden Glühen erhitzte Porzellanröhre getrieben, so wird ein grosser Theil der Säure in Sauerstoffgas und salpetrige Säure zersetzt; hat man aber die Röhre bis zum Weissglühen erhitzt, so wird die Säure, nach Mitscherlich, in Sauerstoffgas und Stickgas zersetzt. Wird die Säure in Sonnenschein gestellt, so färbt sie sich in zunehmendem Grade gelb, und beim Oeffnen des Gefässes wird etwas Sauerstoffgas mit Heftigkeit ausgestossen. Diess findet öfters schon nach einer Stunde statt. Durch einen grösseren Wassergehalt wird diese Zersetzbarkeit vermindert, und bei einer gewissen Verdünnung ist die Wirkung des Sonnenlichts unmerklich. Die concentrirte Säure muss daher, wenn man sie farblos erhalten will, entweder im Dunkeln, oder in einer mit einem undurchsichtigen Futteral umgebenen Flasche aufbewahrt werden. — Sie erstarrt erst bei ungefähr —40°; eine wasserhaltigere Säure aber bei einem geringeren Kältegrad. Sie hat eine grosse Neigung, sich mit Wasser zu verbinden, welches sie, gleich der Schwefelsäure, in schlecht verschlossenen Gefässen aus der Luft anzieht. Sie entzieht das Wasser den Auflösungen mehrerer ihrer Salze, so dass diese dadurch ausgeschieden werden, was auch selbst mit solchen der Fall ist, die in Wasser sehr leicht auflöslich sind, wie z. B. salpetersaure Kalkerde und salpetersaures Kupferoxyd, und welche dann in Gestalt krystallinischer Pulver niederfallen. Wahrscheinlich kann sich die Salpetersäure, gleich der Schwefelsäure, in mehreren bestimmten Verhältnissen mit Wasser verbinden; allein ausser dem schon erwähnten kennen wir nur noch eins mit Sicherheit. Diese Verbindung ist von Dalton entdeckt worden; derselbe fand, dass bei Destillation einer schon verdünnten Salpetersäure zuerst fast nur Wasser übergeht und dass sich der Kochpunkt der Säure zunehmend erhöht, bis er auf +120° gestiegen ist, wo er stationär bleibt; das spec. Gewicht der Säure ist dann 1,42

und sie destillirt nun unverändert über. Ist dabei der Kochpunkt der Säure niedriger als 120° und ihr spec. Gewicht grösser als 1,42, so destillirt zuerst eine concentrirtere Säure über, indem der Kochpunkt bis zu 120° steigt, worauf die Säure in der Retorte wieder 1,42 Gewicht hat. Eine Salpetersäure von diesem Wassergehalte enthält, in runden Zahlen, 60 p.Ct. Säure und 40 p.Ct. Wasser. Der Sauerstoff des Wassers verhält sich darin zum Sauerstoff der Säure = 4:5. Mitscherlich hat diese Verhältnisse etwas anders angegeben. Nach ihm fällt der Kochpunkt der Säure zwischen 120°,5 und 121°, und ihr spec. Gewicht ist 1,40. Ihr Wassergehalt ist dann grösser und nähert sich dem Verhältniss, dass Säure und Wasser gleich viel Sauerstoff enthalten. Würde man bei der Destillation einer Salpetersäure von grösserem spec. Gewicht als 1,42, das Destillat untersuchen, so würde man gewiss noch andere bestimmte Verbindungen zwischen dieser Säure und Wasser kennen lernen.

Bei der Bereitung der Salpetersäure kann man gleich anfangs die Quantität Wasser zusetzen, die zur Erhaltung einer Säure von 1,40 oder 1,42 spec. Gew. erforderlich ist, nämlich ungefähr $\frac{4}{10}$ vom Gewicht des Salpeters, und diese Bereitungsart hält man für vortheilhafter, da Salpetersäure selbst von diesem spec. Gewicht selten angewendet wird, sondern in der Regel eine noch verdünntere, und da man auf diese Weise eine Zersetzung der Säure nicht zu befürchten hat. Dafür aber geht die Operation langsamer, weil das saure schwefelsaure Kali die verdünnte Säure stärker zurückhält als die concentrirte, und die Masse befindet sich in einem fortwährenden und spritzenden Kochen, so dass die Säure nachher umdestillirt werden muss, wenn man sie mit Sicherheit von allem, durch das Spritzen mechanisch mit übergeführten sauren schwefelsauren Kali befreit haben will.

Das Produkt von derjenigen Bereitungsmethode der Salpetersäure, wobei gerade so viel Schwefelsäure angewendet wurde, als zur Bildung eines neutralen Salzes mit dem Kali des Salpeters erforderlich war, ist eine dunkelrothe, ganz undurchsichtige Flüssigkeit, über welcher ein dunkelrothes Gas steht, welches nach beendigter Operation sowohl die Retorte als Vorlage erfüllt. Aber diess rührt daher, dass während dieser Operation eine bedeutende Menge Salpeter-

säure in salpetrige Säure verwandelt worden ist, die sich in der Salpetersäure aufgelöst hat und die Ursache ihrer Farbe ist. Wegen des rothen Rauches, den sie ausstösst, wurde sie ehemals *Acidum nitri fumans* genannt. Bei der salpetrigen Säure werde ich auf diese rothe Säure zurückkommen, und bemerke hier nur, dass die salpetrige Säure durch Kochen daraus ausgetrieben werden kann, so dass in der Retorte eine klare und farblose Säure zurückbleibt. Aber hierbei muss man noch während des Kochens die Vorlage wegnehmen, so wie die Säure farblos geworden ist; denn lässt man den Apparat mit anliegender Vorlage erkalten, so saugt die Säure in der Retorte während dessen wieder viel von der überdestillirten rothen Säure auf und wird wieder gefärbt.

Im Handel kommt eine Art verdünnte farblose Salpetersäure vor, die man Scheidewasser nennt. Man gewinnt sie aus Salpeter, der (wie zur Bereitung der Schwefelsäure) mit gebranntem Eisenvitriol gemengt wird, wobei diese Salze ihre Bestandtheile umtauschen. Das Kali des Salpeters verbindet sich mit der Schwefelsäure des Vitriols zu schwefelsaurem Kali, und die Salpetersäure mit dem Eisenoxyd zu salpetersaurem Eisen, von welchem die Säure bei höherer Temperatur leicht wieder getrennt werden kann. Die Destillation geschieht in grossen eisernen Retorten, die inwendig mit einer dicken Kruste von rothem Eisenoxyd überzogen werden, damit sie die Säure nicht auflöse. Die Salpetersäure wird in grossen Glasgefässen aufgefangen, in welche man Wasser gegossen hat. Durch die Hitze wird ein grosser Theil der Säure zerlegt und dadurch das Glas inwendig blutroth gefärbt; sie löst sich aber nachher im Wasser wieder auf und saugt den grössten Theil des entwickelten Sauerstoffgases ein. Die erhaltene Säure ist roth und ziemlich concentrirt, wird aber vor dem Verkaufe mit Wasser verdünnt. Bei dieser Verdünnung wird ein Theil der salpetrigen Säure in entweichendes Stickoxydgas und in Salpetersäure, die in der Flüssigkeit bleibt, zersetzt. Etwas salpetrige Säure bleibt immer noch zurück, besonders in frisch bereitetem Scheidewasser, und ist die Ursache seines eigenthümlichen Geruchs; die verdünnte reine Säure ist geruchlos. Durch Kochen kann die noch zurückgebliebene salpetrige

Säure theils zersetzt, theils ausgetrieben werden. Ein untadelhaftes Scheidewasser muss 1,22 spec. Gewicht haben, farblos sein und beim Verdunsten auf einem Uhrglas keinen salzartigen Rückstand geben.

Ueber den Gehalt an wasserfreier Säure in der gewöhnlichen Salpetersäure von verschiedenem specifischen Gewicht hat Ure folgende Tabelle geliefert:

Spec. Gew.	Procente an Säure.	Spec. Gew.	Procente an Säure.	Spec. Gew.	Procente an Säure.
1,5000	79,700	1,3978	55,790	1,2341	31,880
1,4980	78,903	1,3945	54,993	1,2277	31,083
1,4960	78,106	1,3882	54,196	1,2212	30,286
1,4940	77,309	1,3833	53,399	1,2148	29,489
1,4910	76,512	1,3783	52,602	1,2084	28,692
1,4880	75,715	1,3732	51,805	1,2019	27,895
1,4850	74,918	1,3681	51,068	1,1958	27,098
1,4820	74,121	1,3630	50,211	1,1895	26,301
1,4790	73,324	1,3579	49,414	1,1833	25,504
1,4760	72,527	1,3529	48,618	1,1770	24,707
1,4730	71,730	1,3477	47,820	1,1709	23,910
1,4700	70,933	1,3427	47,023	1,1648	23,113
1,4670	70,136	1,3376	46,226	1,1587	22,316
1,4640	69,339	1,3323	45,429	1,1526	21,519
1,4600	68,542	1,3270	44,632	1,1465	20,722
1,4570	67,745	1,3216	43,835	1,1403	19,925
1,4530	66,948	1,3163	43,038	1,1345	19,128
1,4500	66,155	1,3110	42,241	1,1286	18,331
1,4460	65,354	1,3056	41,444	1,1227	17,534
1,4424	64,557	1,3001	40,647	1,1168	16,737
1,4385	63,760	1,2947	39,850	1,1109	15,940
1,4346	62,963	1,2887	39,053	1,1051	15,143
1,4306	62,166	1,2826	38,256	1,0993	14,346
1,4269	61,369	1,2765	37,459	1,0935	13,549
1,4228	60,572	1,2705	36,662	1,0878	12,752
1,4189	59,775	1,2644	35,865	1,0821	11,955
1,4147	58,978	1,2583	35,068	1,0764	11,158
1,4107	58,181	1,2523	34,271	1,0708	10,361
1,4065	57,384	1,2462	33,474	1,0651	9,564
1,4023	56,587	1,2402	32,677	1,0595	8,767

Spec. Gew.	Procente an Säure.	Spec. Gew.	Procente an Säure.	Spec. Gew.	Procente an Säure.
1,0540	7,970	1,0320	4,782	1,0159	2,391
1,0485	7,173	1,0267	3,985	1,0106	1,594
1,0430	6,376	1,0212	3,188	1,0053	0,797
1,0375	5,579				

Bedient man sich zur Bereitung der Salpetersäure eines Salpeters, welcher nicht mit besonderer Sorgfalt vor der Destillation von Kochsalz gereinigt worden ist, was immer die ökonomischeste Art wäre, reine Salpetersäure zu erhalten, so enthält die daraus bereitete Salpetersäure Chlorwasserstoffsäure. Um sie davon zu befreien, vermischt man sie mit einer concentrirten Auflösung von Silber in Salpetersäure. Das Silber verbindet sich dabei mit dem Chlor der Chlorwasserstoffsäure zu unlöslichem Chlorsilber, welches niederfällt. Hat sich die Säure geklärt, so wird sie abgefüllt und nochmals überdestillirt, um sie von dem im Ueberschuss zugesetzten salpetersauren Silberoxyd zu reinigen.

Die Salpetersäure besteht aus 26,15 Th. Stickstoff und 73,85 Sauerstoff, oder 100 Th. Stickstoff sind darin mit 282,409 Sauerstoff verbunden. Diess beträgt 2 Volumen Stickgas auf 5 Volumen Sauerstoffgas. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 14,77. — Das Atom der Salpetersäure besteht aus 2 Atomen Stickstoff und 5 Atomen Sauerstoff und wiegt 677,36. Es wird durch $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{N}}$ ausgedrückt. Die wasserhaltige Säure von 1,521 besteht aus 1 Atom Wasser und 1 Atom Säure, $= \dot{\not{H}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{N}}$, und die von 1,40 aus 1 Atom Säure und 5 Atomen Wasser.

Die Salpetersäure gehört zu den stärksten Säuren und folgt in dieser Hinsicht gleich nach der Schwefelsäure. Dem Chemiker ist sie eins der unentbehrlichsten Reagentien. Die Leichtigkeit, womit sie ihren Sauerstoff abgiebt, macht sie zu einem der geeignetsten und gewöhnlichsten Mittel, um auf nassem Wege andere Körper zu oxydiren. Die concentrirteste greift indessen dieselben öfters schwächer an, als eine selbst sehr verdünnte. Eisen- oder Zinnspäne z. B. kann man mit der Säure von 1,522 kochen, ohne dass diese Metalle angegriffen werden. Zink dagegen wird äusserst heftig davon oxydirt. Von einer verdünnten Salpetersäure

wird Eisen so heftig oxydirt, dass beim Aufgiessen einer gewissen geringeren Menge Säure auf Eisenfeilspäne die Masse nach einigen Augenblicken glühend wird. Eine glühende Kohle, auf die höchst concentrirte Säure geworfen, verbrennt auf ihre Kosten mit vermehrtem Glanz. Verdünnte Salpetersäure greift die meisten nicht oxydirten Körper schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur an. Andere, wie z. B. Kohle und Schwefel, werden erst im Kochen davon oxydirt. In allen diesen Fällen wird sie zersetzt in Sauerstoff, welcher sich mit dem Körper, auf den sie einwirkt, vereinigt, und in Stickoxydgas, welches mit Aufbrausen entweicht. Höchst selten wird sie von einem Körper so zersetzt, dass sich in der Flüssigkeit salpetrige Säure bildet und keine Gasentwickelung statt findet. Beispiele der Art bieten das Silber und Palladium dar, wenn sie in der Kälte in der Säure aufgelöst werden. — Von denjenigen Körpern, die bei der Auflösung in verdünnten Säuren Wasserstoffgas entwickeln, wird sie so zersetzt, dass sich theils ein Gemenge von Stickoxydulgas mit Stickoxydgas entwickelt, theils so, dass zugleich Salpetersäure und Wasser in einem solchen gegenseitigen Verhältniss zersetzt werden, dass sich der Stickstoff der Säure mit dem Wasserstoff des Wassers zu Ammoniak verbindet, welches mit einer gewissen Menge Salpetersäure zu salpetersaurem Ammoniak in Verbindung tritt. Aus diesem Grunde bildet sich in vielen Fällen Ammoniak bei Behandlung von Körpern mit Salpetersäure, wiewohl diese Bildung nicht eher zu bemerken ist, als bis man das Ammoniak aufsucht. Löst man Zink in sehr verdünnter Salpetersäure auf, so entsteht zu gleicher Zeit salpetersaures Ammoniak und Stickoxydulgas; bei der Oxydation von Zinn durch Salpetersäure erhält man dasselbe Salz und Stickoxydgas; und endlich bei der Auflösung von Eisen in einer sehr verdünnten, von salpetriger Säure freien Salpetersäure entwickelt sich kein Gas, sondern das Eisen oxydirt sich zu Oxydul auf gemeinschaftliche Kosten der Säure und des Wassers in einem solchen Verhältniss, dass sich ein Doppelsalz von salpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Eisenoxydul bildet. Das Eisen löst sich dabei, dem Anscheine nach, wie ein Salz im Wasser auf, und die Temperatur der Flüssigkeit erhöht sich. Ist die Säure concentrirter oder die Temperatur

nahe + 100°, so entwickelt sich Stickoxydgas, aber unter gleichzeitiger Bildung von salpetersaurem Ammoniak, und die Flüssigkeit enthält dann ein Doppelsalz von salpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Eisenoxyd. — Organische Stoffe werden eben so wohl von der verdünnten, als von der concentrirten Säure angegriffen. Von der letztern werden sie grösstentheils in Kohlensäure und Wasser umgewandelt, und verschiedene erhitzen sich damit bis zur Entzündung; z. B. wenn man $\frac{1}{3}$ Loth Sandelöl mit $\frac{1}{2}$ Loth rauchender Salpetersäure mischt, so entsteht unter starkem Aufbrausen ein rother und dicker Rauch, und die Masse geräth mit einer hohen und schönen Flamme in Brand. Ein Loth Terpenthinöl, mit $\frac{1}{2}$ Loth concentrirter Salpetersäure vermischt, entzündet sich ebenfalls. — Verdünnte Salpetersäure verwandelt die meisten Pflanzen- und Thierstoffe in Oxalsäure, Aepfelsäure und Kohlensäure, bisweilen zugleich in eine Art Fett und in Blausäure, oder auch in verschiedene ganz eigenthümliche Verbindungen, deren nähere Beschreibung besondere Kapitel in der Pflanzen- und in der Thier-Chemie ausmachen werden. Die meisten thierischen Körper werden davon gelb gefärbt. Man benutzt diese Eigenschaft der Säure, um auf gefärbte Wollenzeuche gelbe Figuren zu drucken; denn die Salpetersäure zerstört die Farbe des Zeuches und bringt dafür die gelbe hervor. Auch bedient man sich der Salpetersäure als eines Räucherungsmittels gegen ansteckende Krankheiten, besonders in Zimmern, in welchen sich Brustkranke oder solche Kranke befinden, welche Chlor nicht vertragen. Man gebraucht zu diesem Zwecke feingeriebenen Salpeter und concentrirte Schwefelsäure, welche in einer Theetasse gelinde mit einander erhitzt werden. Die Salpetersäure hat ausserdem eine sehr ausgedehnte Anwendung in den Künsten und Gewerben.

2. Salpetrige Säure.

Der rothe Rauch, welcher sich bei der Bereitung der Salpetersäure bildet, ist eine eigene, weniger Sauerstoff enthaltende Säure, die salpetrige Säure. Sie hat eine grosse Verwandtschaft zur Salpetersäure, vereinigt sich damit in grosser Menge und bildet in dieser Verbindung die rothe

rauchende Säure, welche in der schwedischen Pharmakopoe den Namen *Acidum nitroso-nitricum* führt. Für sich und in isolirter Gestalt kann sie nur dargestellt werden, wenn man Stickoxydgas mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Sauerstoffgas mischt und das Gemisch stark abkühlt, wobei die Gase, nach Dulong's Versuchen, sich zu einer dunkelgrünen, bei — 20° farblos werdenden, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichten. Geschieht die Mischung über Quecksilber und bei der gewöhnlichen Lufttemperatur, so erhält sie sich in der Gestalt eines dunkelgelblichrothen Gases. In Berührung mit der Luft verdunstet sie sehr schnell und bildet ein rothes Gas; und wenn sie sich einmal mit einem anderen Gase vermischt hat, so ist ein sehr hoher Grad von Kälte erforderlich, um sie wieder zu condensiren.

Mischt man diese Säure mit Wasser, so wird sie zum Theil zersetzt, es wird Stickoxydgas mit heftigem Aufbrausen entwickelt und eine Verbindung von Salpetersäure, salpetriger Säure und Wasser gebildet. Dieselbe Zerlegung geht vor sich, wenn man sie mit Alkalien oder Erden zu verbinden versucht. Die salpetrige Säure wird überhaupt leichter als die Salpetersäure, zerlegt; daher besitzt auch eine Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, ein grösseres Vermögen, gewisse andere Körper zu oxydiren, als die reine Salpetersäure.

Obgleich die salpetrige Säure sich nicht unmittelbar mit den Alkalien und Erden vereinigen kann, so können doch solche Verbindungen auf Umwegen hervorgebracht werden. Wenn man z. B. salpetersaures Kali oder Baryterde gelinde glüht, so entweicht Sauerstoff und es bleibt ein im Wasser lösliches salpetrigsaures Salz zurück. Eine andere Art, salpetrigsaure Salze zu bilden, besteht darin, dass man salpetersaures Bleioxyd im Wasser auflöst und mit metallischem Blei kocht, wodurch basisches salpetrigsaures Blei gebildet wird, welches nachher durch saure schwefelsaure Salze zerlegt werden kann, so dass die Schwefelsäure mit dem Bleioxyd und die salpetrige Säure mit der Base des schwefelsauren Salzes sich verbindet.

Die salpetrige Säure besteht aus 37,11 Th. Stickstoff und 62,89 Sauerstoff, oder 100 Th. Stickstoff sind darin mit 169,469 Sauerstoff verbunden, was 2 Volumen des ersteren

auf 3 Vol. des letzteren ausmacht. Ihre Sättigungscapacität ist 20,96 oder $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Ihr Atom besteht aus 2 Atomen Stickstoff und 3 Atomen Sauerstoff und wiegt 477,036. Sein Zeichen ist $\dddot{N}$.

Auf organische Körper übt sie dieselbe Wirkung aus, wie die Salpetersäure, und thierische Körper werden davon noch mehr gelb gefärbt, als von letzterer. — Mit einigen Säuren, namentlich mit Schwefelsäure und Salpetersäure, geht sie Verbindungen ein.

Schwefelsäure und salpetrige Säure. Man erhält diese Verbindung, wenn man 4 Maass Stickoxydgas und 1 Maass Sauerstoffgas zusammen in concentrirte Schwefelsäure leitet. Die salpetrige Säure wird von der Schwefelsäure zurückgehalten, und man bekommt eine krystallisirte Masse, die aus wasserhaltiger Schwefelsäure und salpetriger Säure besteht. Diese Verbindung schmilzt bei gelinder Wärme, erstarrt aber beim Erkalten wieder. Die geschmolzene Doppelsäure hat, nach Henry, 1,831 spec. Gewicht. Bei Erhitzung über + 133° wird sie zerlegt, und zwar so, dass Stickoxyd in Gasgestalt entweicht und eine Verbindung von Schwefelsäure und Salpetersäure zurückbleibt, aus welcher die letztere durch Destillation nicht abgeschieden werden kann, vermuthlich weil ihr das Wasser mangelt, ohne welches sie nicht erhalten werden kann. Wird die krystallisirte Doppelsäure mit Wasser vermischt, so entwickelt sich Stickoxydgas, und wenn nach und nach mehr Wasser zugesetzt wird, so entsteht das bei der rothen rauchenden Salpetersäure gewöhnliche Farbenspiel, wovon sogleich weiter unten die Rede sein wird.

Wahrscheinlich kann diese Verbindung nicht ohne Wasser bestehen; denn wenn man schwefligsaures Gas und Stickoxydgas mit Sauerstoffgas mischt, so entstehen zwar rothe Dämpfe, allein die krystallisirte Doppelsäure wird nicht eher als beim Zutritt von etwas Wasser gebildet, wo sie an der inneren Seite des Glases, wie Eis an den Fensterscheiben, anschiesst. Daraus sieht man, dass die Gase, so lange sie im wasserfreien Zustande waren, nicht auf einander wirkten, welches gleichwohl geschehen müsste, wenn nicht zu ihrer Vereinigung Wasser erfordert würde.

Nach einer Analyse von Henry enthält diese Verbin-

dung 68,4 p. Ct. wasserfreie Schwefelsäure. Da die Säure als wasserhaltige Säure darin enthalten ist, so folgt daraus, dass, wenn man von den übrigen 31,6 Theilen 15,3 für das Wasser abzieht, 16,3 für die salpetrige Säure bleiben; das heisst, die Schwefelsäure darin würde 4mal so viel Sauerstoff enthalten, als die salpetrige Säure. Stellt man sich diesen Körper als eine Verbindung von schwefelsaurem Wasser mit schwefelsaurer salpetriger Säure und die Schwefelsäure zwischen letzterer und dem Wasser gleich vertheilt vor, so folgt daraus, dass sie gerade diejenige Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser enthält, welche am leichtesten krystallisirbar ist. — Nach einer Untersuchung von Gaultier de Claubry besteht dieser Körper aus 65,59 Schwefelsäure, 23,83 salpetriger Säure und 10,45 Wasser, welche Zahlen sich dem Verhältniss von 5 Atomen Schwefelsäure, 2 At. salpetriger Säure und 4 At. Wasser nähern. Da die Resultate beider Versuche bedeutend von einander abweichen und die letzteren keine grössere Wahrscheinlichkeit für sich haben als die ersteren, so bedarf dieser Gegenstand einer erneuerten Untersuchung.

Salpetersäure und salpetrige Säure. Diese Verbindung ist in der vorher erwähnten rothen, rauchenden Salpetersäure aufgelöst enthalten. Man hatte sie lange mit der salpetrigen Säure selbst verwechselt, bis Dulong den Unterschied zwischen beiden nachwies und die Art angab, wodurch sie von der überflüssigen Salpetersäure, die sie gewöhnlich enthält, geschieden werden kann.

Diese Verbindung der salpetrigen Säure mit Salpetersäure kann man aus einer recht dunkelrothen, rauchenden Salpetersäure ziemlich rein erhalten, wenn man eine solche im Wasserbade in eine stark abgekühlte Vorlage überdestillirt, indem man die Destillation nicht so lange fortsetzt, bis die in der Retorte zurückbleibende Säure farblos geworden ist. Die übergegangene Säure ist dunkelroth, und die in der Vorlage enthaltene Luft ist mit so tief rothen Dämpfen gemengt, dass sie bei einer Temperatur von + 18° ganz undurchsichtig ist. — Mitscherlich hat gefunden, dass, wenn man bei dieser Operation die Vorlage künstlich bis zu oder unter — 10° abkühlt, und die Destillation bei einer langsam erhöhten Temperatur geschieht, so dass so wenig

Salpetersäure als möglich übergeht, in der Vorlage sich zweierlei Flüssigkeiten ansammeln, die sich nach dem Zusammenschütteln wieder trennen. Von diesen ist die leichtere oder obere Schicht die Verbindung der Salpetersäure mit salpetriger Säure mit einem höchst geringen Ueberschuss von ersterer, und die untere eine Auflösung der vorhergehenden in Salpetersäure, in dem Maasse damit gesättigt, als sie es bei dieser Temperatur sein kann, nämlich mit einem Gehalte von ungefähr $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts. Es ist leicht, eine jede dieser Flüssigkeiten für sich zu nehmen.

Diese Verbindung kann ferner auch erhalten werden durch Destillation von trockenem salpetersauren Bleioxyd in einer Retorte bei Rothglühhitze; die sich entwickelnden gasförmigen Substanzen werden in eine bis zu — 20° abgekühlte, kleine Vorlage geleitet. Endlich kann man sich diese Verbindung verschaffen, indem man 2 Volumen Stickoxydgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas vermischt, und dieses Gemisch langsam durch eine bis zu — 20° abgekühlte Glasröhre gehen lässt. In diesem Falle ist es aber nothwendig, dass das Gasgemisch keine fremde Gase enthalte, weil sonst die so flüchtige Säure von ihnen fortgeführt wird.

Die condensirte und liquide Säure ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur roth. Bei einer niedrigeren Temperatur wird sie orangegelb; bei — 10° ist sie gelb, und bei — 20° noch heller oder selbst farblos. Ihr spec. Gewicht ist 1,451. Sie kocht bei + 28°, und bei — 40° gesteht sie zu einer weissen Masse.

Diese Verbindung wird zum Theil zerlegt, wenn man Wasser zusetzt; es entwickelt sich Stickoxyd in Gasform, und dadurch vermehrt sich verhältnissmässig die Menge der Salpetersäure, so wie sich die salpetrige Säure zugleich vermindert. Doch wird die letztere nicht gänzlich zerlegt, so dass in der, unter dem Namen Scheidewasser vorkommenden, gemeinen verdünnten Salpetersäure noch eine bedeutende Menge salpetrige Säure enthalten ist, von welcher das Scheidewasser seinen eigenthümlichen Geruch hat. Man kann deren Anwesenheit auch entdecken, wenn man die Säure mit Bleioxyd (Glätte) bis zur vollen Sättigung digerirt, wobei die Lösung gelb wird, wenn sie salpetrigsaures Blei mit enthält.

Diese Doppelsäure hat übrigens die Eigenschaft, bei der Verdünnung mit Wasser ihre Farbe zu verändern, so dass sie, je mehr nach und nach Wasser zugesetzt wird, aus dem Rothen in's Gelbe, aus diesem in's Grüne, dann in's Blaue übergeht, endlich aber farblos wird. Dabei wird durch jeden neuen Zusatz von Wasser Stickoxydgas entwickelt, bis die Säure farblos geworden ist. Die wasserfreie Doppelsäure kann indessen mit einer geringen Menge Wassers gemischt werden, ohne dass eine Gasentwickelung dabei entsteht.

Ueber die Zusammensetzung dieser Verbindung sind die Meinungen getheilt. Die meisten Chemiker betrachten sie als eine besondere Oxydationsstufe des Stickstoffs. Da sie aus der Vereinigung von 2 Volumen Stickoxydgas und 1 Vol. Sauerstoffgas entsteht, und da ersteres sein halbes Volumen Sauerstoffgas enthält, so geht hieraus allerdings hervor, dass die Verbindung aus 1 Volumen Stickgas und 2 Volumen Sauerstoffgas besteht. Sie würde dann zwischen salpetriger Säure und Salpetersäure stehen. Jene Chemiker nennen dieselbe salpetrige Säure und geben der Säure, die ich unter diesem Namen beschrieben habe, den Namen untersalpetrige Säure (*acide hyponitreux*). Der Grund, warum ich dieser Ansicht nicht beitreten kann, ist der, dass sich die in Rede stehende Säure, so viel man bis jetzt weiss, weder direkt noch indirekt mit irgend einer Basis verbinden, dass sie also keine Salze bilden kann, sondern dass sie von den Salzbasen stets in Salpetersäure, salpetrige Säure und Stickoxydgas zerlegt wird. Sie kann also nicht als eine für sich bestehende Säure betrachtet und als solche benannt werden. Bei dem Phosphor, dem Arsenik, dem Chlor, diesen hinsichtlich ihrer Sauerstoffverbindungen dem Stickstoff so analogen Körpern, nennen wir phosphorige, arsenige, chlorige Säure diejenige, welche 3 Volumen Sauerstoff auf 2 Vol. Radikal enthalten; beim Stickstoff müssen wir consequent bleiben und dieselbe Ansicht beibehalten.

Offenbar enthält dieses Liquidum, welches ich hier als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure beschrieben habe, diese beiden Säuren in einem solchen Verhältniss, dass beide dieselbe Menge Stickstoff enthalten, und dass sich der Sauerstoff der salpetrigen Säure zu dem der Salpe-

Salpetersäure = 3:5 verhält, das heisst, dass sie aus 1 Atom Salpetersäure, verbunden mit 1 Atom salpetriger Säure, besteht, wesshalb sie auch von einigen französischen Chemikern Untersalpetersäure (*Acide hyponitrique*) genannt wird. Auf der andern Seite ist es eben so klar, dass dieses Liquidum als ein salpetersaures Stickoxyd betrachtet werden kann, worin die Säure 2mal so viel Stickstoff und 5mal so viel Sauerstoff als das Stickoxyd enthält. Für diese Ansicht könnte man anführen, dass sich diese Verbindung, wie wir sehen werden, unmittelbar aus Stickoxydgas und Salpetersäure hervorbringen lässt, und dass sie durch Wasser und Salzbasen meistentheils in diese beiden Bestandtheile zerlegt wird. Es ist jetzt unmöglich, mit Gewissheit zu entscheiden, welche von diesen Ansichten die richtigere ist; ich werde daher die Zusammensetzung von 100 Th. dieser Verbindung nach allen drei Ansichten angeben:

Stickstoff.	Sauerstoff.	Salpetersäure.	Salpetrige Säure.	Salpetersäure.	Stickoxyd
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ oder	$\overset{\cdot\cdot}{N}$	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ +	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$	$\overset{\cdot}{N}$ +	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$
30,33	69,67	57,66	41,34	78,21	21,78

3. Stickstoffoxyd.

Diese Oxydationsstufe des Stickstoffs ist ein Gas und pflegt abgekürzt Stickoxydgas (auch Salpetergas) genannt zu werden. Es bildet sich in den meisten Fällen, wenn Salpetersäure durch Metalle oder andere brennbare Körper zerlegt wird. Selten ist es rein, sondern häufig mit Stickgas, Kohlensäuregas und Stickoxydulgas vermischt.

Am reinsten wird es bereitet, wenn man Kupfer oder Quecksilber in der Wärme in gewöhnlichem Scheidewasser auflöst. Die Auflösung geschieht in einer kleinen Retorte, die so viel als möglich gefüllt wird, ohne dass die Masse beim Kochen überlaufen kann, und das Gas wird nicht eher aufgefangen, als bis die atmosphärische Luft aus dem Gefässe ausgetrieben ist, was der Fall ist, wenn das Innere der Retorte nicht mehr roth gefärbt erscheint. Man muss es über ausgekochtem Wasser auffangen, damit es nicht durch den Stickstoffgehalt der im Wasser enthaltenen atmosphärischen Luft verunreiniget wird.

Dieses Gas ist farblos, verändert die blauen Pflanzenfar-

ben nicht, färbt aber mehrere thierische Stoffe gelb, tödtet Thiere, und erstickt das Feuer. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,0392. Wasser nimmt davon, nach Henry, $\frac{1}{18}$ bis $\frac{1}{20}$ seines Volumens auf, wenn es luftfrei ist. Enthält dasselbe aber atmosphärische Luft, so löst es bis 0,118 seines Volumens auf. Mit fetten und flüchtigen Oelen verbindet es sich chemisch und giebt ihnen eine grössere Consistenz.

Die ausgezeichneteste Eigenschaft dieser Gasart ist, dass sie mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft ein rothes Gas bildet, welches gasförmige salpetrige Säure ist. 100 Maass Stickoxydgas nehmen 25 Maass Sauerstoff auf, um sich in salpetrige Säure, 50 Maass, um sich in die Verbindung von salpetriger Säure mit Salpetersäure, und 75 Maass, um sich in Salpetersäure zu verwandeln. Man benutzte diese Eigenschaft des Gases eine Zeit lang zu eudiometrischen Proben, fand aber endlich, dass die Resultate unrichtig wurden, weil das Gas, nach Verschiedenheit der Mischungen, verschiedene Mengen Sauerstoff aufnahm.

Vermischt man Stickoxydgas mit Schwefel- oder Phosphor-Wasserstoffgas, so werden diese zum Theil zerlegt; der Schwefel oder Phosphor wird abgesetzt und das Gas in Stickoxydulgas verwandelt. Bei einer höheren Temperatur, wenn es z. B. durch glühende Glasröhren geleitet wird, erleidet es für sich keine Veränderung, wird aber von brennbaren Körpern, die man in die Glasröhre bringt, zerlegt und in Stickgas umgewandelt. Durch elektrische Schläge wird es in Stickgas und Salpetersäure verwandelt. Mit Wasserstoffgas gemengt und der Einwirkung frisch geglühten Platinschwammes ausgesetzt, wird das Gemenge allmählig in Wasser und Ammoniak verwandelt, dadurch, dass sich der Wasserstoff mit den beiden Bestandtheilen des Gases verbindet, und mit dem einen Wasser, mit dem andern Ammoniak bildet. Mit Wasserstoffgas vermischt und angezündet, brennt es mit grüner Flamme, und mit gasförmigem Schwefelkohlenstoff gemengt, verbrennt es mit einer grossen, schön leuchtenden, grünlichen Flamme, die, dem Glanze nach, am meisten der Flamme des brennenden Zinks ähnlich ist. Ein Gemisch von 4 Theilen Ammoniakgas mit 5 Theilen Stickoxydgas kann durch den elektrischen Funken entzündet werden und verbrennt mit einem Knall. Angezündeter Phosphor und stark

glühende Kohle, die man in Stickoxydgas bringt, brennen mit demselben Glanze, wie im Sauerstoffgas; entzündeter Schwefel hingegen verlöscht darin. Der Pyrophor (eine aus Schwefel, Kalium, Kohle und Thonerde zusammengesetzte selbstentzündliche Masse) entzündet sich und brennt in diesem Gase mit einer schönen und hellen Flamme.

Das Stickoxydgas wird von der concentrirten Salpetersäure eingesogen und färbt dieselbe, nach Verschiedenheit der Menge derselben, grün oder roth. Nach Priestley's Angaben können 100 Theile Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewichte 90 Gewichtstheile Stickoxydgas aufnehmen. Wird Sauerstoffgas durch diese rothe Säure geleitet, so verliert sie nach und nach ihre rothe Farbe und wird vollkommen oxydirt. Mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder von Eisenchlorür verbindet es sich sehr leicht und in grosser Menge. Die Flüssigkeit nimmt davon eine beinahe schwarze Farbe an und wird undurchsichtig. Auch von Zinnoxydulauflösungen wird dieses Gas verschluckt. Es kann durch Kochen wieder ausgetrieben werden, wird aber dabei zum Theil zerlegt, entwickelt Stickgas und färbt die Eisensalze roth, d. h. es verwandelt einen Theil des darin befindlichen Eisenoxyduls in Oxyd. Diese Lösung saugt Sauerstoffgas aus der Luft ein, wobei Salpetersäure gebildet und die Flüssigkeit roth und durchsichtig wird. Man hat sie ebenfalls zu Eudiometerproben benutzt; sie giebt aber den Stickgasgehalt in der Luft zu gross an, weil das Stickoxydgas allmählig zersetzt wird.

Man war lange der Meinung, dass, wenn salpetersaures Kali im Glühen unter Entwickelung von Sauerstoffgas zersetzt werde, sich zuerst salpetrigsaures Kali bilde, und dass, nachdem auch dieses zersetzt worden sei, eine Verbindung von Stickoxyd mit Kali zurückbleibe. Allein die Versuche, welche hierüber neuerlich von Mitscherlich angestellt worden sind, scheinen zu beweisen, dass, wenn hierbei die Hitze in dem Grade verstärkt wird, dass sich auch die salpetrige Säure zersetzt, diese in ihre Bestandtheile, in Sauerstoffgas und Stickgas, die entweichen, zerlegt wird, während theils Kali, theils Kaliumsuperoxyd zurückbleibt. Auch dadurch war keine Verbindung von Stickoxyd mit Kali hervorzubringen, dass man eine Auflösung von kaustischem Kali mit

4*

Stickoxydgas zusammen stehen liess. Das Volumen des Gases vermindert sich zwar etwas dabei; man findet aber dann, dass das Kali salpetrige Säure aufgenommen und das nicht aufgenommene Gas sich in Stickoxydulgas verwandelt hat.

Das Stickoxydgas besteht aus 46,95 Theilen Stickstoff und 53,05 Theilen Sauerstoff, oder auf 100 Theile des ersteren 112,992 Theilen des letzteren, was von beiden gleiche Volumen ausmacht, die sich ohne Verdichtung mit einander verbunden haben. Das Stickoxydgas enthält also $\frac{1}{2}$ Volumen von jedem, und sein Atom besteht aus 1 Atom Stickstoff und 1 Atom Sauerstoff, = $\dot{N}$.

4. Stickstoffoxydul.

Wenn man dem Stickoxydgase einen Theil seines Sauerstoffs entzieht, so verwandelt es sich in eine andere Gasart, welche das Oxydul des Stickstoffs ist und sich vom Stickoxydgase sehr wesentlich unterscheidet. Man erhält sie, wenn man Stickoxydgas über einer Auflösung von schwefligsaurem Kali, oder über einem Gemenge von Schwefel, Eisenfeile und Wasser, oder über angefeuchteten Eisenspänen, abgesperrt stehen lässt. Das Stickoxydgas tritt dabei einen Theil seines Sauerstoffs an diese Körper ab, und vermindert sich bis zur Hälfte seines Volumens.

Das Stickoxydulgas entsteht auch, wenn Zink in sehr verdünnter Salpetersäure aufgelöst, ferner, wenn Alkohol durch Salpetersäure langsam in Aether verwandelt, und endlich, wenn Stickoxydgas mit Phosphorwasserstoffgas gemengt, oder über glühendes Eisen geleitet wird. Am besten erhält man es indessen aus salpetersaurem Ammoniak. Dieses Salz, von dem weiter unten die Rede sein wird, muss zu diesem Behuf mit einer von Chlorwasserstoffsäure freien Salpetersäure bereitet sein; wenn man es mit gemeinem Scheidewasser macht, muss dieses vorher so lange mit salpetersaurem Silber vermischt werden, als noch ein Niederschlag erfolgt. Die Chlorwasserstoffsäure wird dabei durch das Silberoxyd zersetzt und als Chlorsilber ausgeschieden, und das überschüssig zugesetzte Silbersalz mit kohlensaurem Ammoniak zerlegt, worauf die Lösung filtrirt und bis zum Krystallisiren abgedunstet wird. Das Salz wird in eine Retorte mit Ent-

wickelungsrohr (Fig. 1. Taf. II.) eingelegt, und über der Flamme einer Lampe oder über einigen Kohlen erhitzt. Es schmilzt erst und kommt dann in's Kochen, wobei das Gas in grosser Menge entwickelt wird. Zeigen sich weisse Dämpfe in der Retorte, so ist die Hitze zu stark und es wird ein Theil des Salzes sublimirt. Bei dieser Zerlegung verbindet sich der Wasserstoff des Ammoniaks mit dem Sauerstoffe der Salpetersäure zu Wasser, und der Stickstoff desselben mit dem Stickoxyd (welches eigentlich bei der Zersetzung der Säure erzeugt werden würde) zu Stickoxydul; so dass, wenn die Operation richtig geleitet worden ist, man aus dem salpetersauren Ammoniak nichts Anderes erhält, als dieses Gas und Wasser. Das Gas wird über einer gesättigten Auflösung von Kochsalz in Wasser aufgefangen. Nimmt man dazu reines Wasser, so erleidet man, durch das Einsaugen des Gases im Wasser, einen bedeutenden Verlust. Entwickelt man das Gas aus einem unreinen, Chlor haltigen Salze, so erzeugt sich anfangs eine Menge Chlor, wodurch das Gas verunreinigt wird, und wovon es durch Umschütteln mit Wasser nicht befreit werden kann, weil beide Gasarten ziemlich gleich löslich darin sind. In diesem Falle muss es daher mit einer Lauge von ätzendem Kali, oder mit Kalkwasser umgeschüttelt werden. Noch eine andere Verunreinigung des Gases entsteht, wenn bei seiner Bereitung aus salpetersaurem Ammoniak die Hitze zu stark wird; es entwickelt sich dann ein Theil Ammoniak unzersetzt, und die Salpetersäure wird nur bis zu Stickoxydgas reducirt, welches sich mit dem Stickoxydul vermischt. Es kann grösstentheils durch eine Auflösung von Eisenvitriol weggeschafft werden.

Diese Gasart wurde 1776 von Priestley entdeckt. Davy entdeckte im Jahre 1800 deren Wirkungen bei dem Einathmen und mittelte die Eigenschaften derselben aus, wodurch sie höchst merkwürdig wird; und 1823 entdeckte Faraday, dass dieses Gas durch einen starken Druck zu einem Liquidum condensirt werden kann. Man verfährt dabei auf dieselbe Weise, wie ich bei Condensation des Cyangases anführte, mit dem Unterschiede, dass man salpetersaures Ammoniak in die Röhre legt, und dass hierzu eine viel stärkere Röhre nothwendig ist. Man erhitzt das Ende der Röhre,

worin das Salz liegt, während man das andere künstlich abkühlt. Durch die Hitze wird das Salz zersetzt, und in dem kalten Ende sammeln sich zwei Flüssigkeiten an, von welchen die unterste eine gesättigte Auflösung von Stickoxydul im Wasser, und die obere condensirtes Stickoxydul ist. Bei + 7° Temperatur bedarf es 50 Atmosphären Druck, und zerschmettert daher leicht die Röhren, wesshalb der Versuch mit Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln angestellt werden muss. Das Stickoxydul ist in diesem Zustande ein farbloses, sehr leichtflüssiges Liquidum, welches das Licht weniger als irgend ein anderer bekannter flüssiger Körper bricht. Bei — 23° erhält es sich noch flüssig. Wird das Ende der Röhre, worin es sich befindet, bis zu + 10° erwärmt, und das andere bis zu — 18° abgekühlt, so geräth es in's Kochen und destillirt in das kältere Ende über. Wird die Röhre abgebrochen, so verwandelt es sich mit Explosion in Gas.

Als Gas ist es farblos und ohne Geruch. Es ist schwerer als die atmosphärische Luft; sein specifisches Gewicht verhält sich zu dem der Luft wie 1,527 zu 1,00. — Es wird vom Wasser aufgelöst, welches davon $\frac{3}{4}$ seines Volumens aufnimmt. Das Wasser bekommt davon einen schwach süsslichen Geschmack und einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Der Alkohol nimmt davon etwas mehr als das $1\frac{1}{2}$fache seines Volumens auf. (Siehe die Tabelle Th. I. Seite 430.)

Es wird vom Stickoxydgase nicht verändert, auch nicht, wie dieses, von Eisenoxydulsalzen aufgelöst. Mit Wasserstoffgas gemengt und angezündet, verbrennt es mit einem starken Knall. Vermischt man reines Stickoxydulgas mit selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, so verändert es sich nicht; öffnet man aber die Flasche, worin die Mischung geschehen ist, so entzündet sich das Gas und verbrennt mit einem Knall. Die Ursache davon ist, dass das Phosphorwasserstoffgas sich in diesem Gase nicht von selbst entzünden kann; wird aber das Gefäss geöffnet und das Gemisch von der Luft berührt, so entzündet es sich in der Oeffnung und verbrennt dann in der Flasche auf Kosten des Stickoxyduls augenblicklich. Der Versuch ist schön und leicht ausführbar, ohne Gefahr des Zerspringens des Glases, besonders wenn

er in einer Flasche geschieht, die nur 2 bis 3 Cubikzoll Inhalt hat.

Ein angezündeter Span, welchen man in dieses Gas bringt, brennt darin mit denselben Erscheinungen, wie im Sauerstoffgas, und ein glimmender Span entzündet sich mit Heftigkeit. Angezündeter Schwefel, der mit einer schwachen Flamme brennt, verlischt darin gänzlich; brennt er aber mit starker Flamme oder sitzt er auf einem Hölzchen, welches sich sogleich mit entzündet, so fährt er fort zu brennen, aber nicht mit einer hellblauen Flamme, wie im Sauerstoffgas, sondern mit einer gelblichrothen, an den Kanten rosenroth gefärbten Flamme. Phosphor, den man angezündet hineinbringt, brennt mit denselben Erscheinungen, wie im Sauerstoffgas, kann aber nicht darin entzündet werden, selbst wenn er von glühenden Körpern berührt wird. Ist aber das Gas von atmosphärischer Luft verunreinigt, so entzündet er sich sehr leicht. Kohle und Eisen können in diesem Gase mit denselben Erscheinungen, wie im Sauerstoffgase, verbrannt werden. Im Allgemeinen erfordern jedoch die Körper, die in diesem Gase verbrennen sollen, einen höheren Wärmegrad, als zur Entzündung im Sauerstoffgase.

Thiere und Menschen, welche dieses Gas einathmen, empfinden dabei einen eigenen angenehmen, süsslichen Geschmack, der die ganze Lunge auszufüllen scheint, und verfallen, wenn das Gas frei von atmosphärischer Luft ist, auch die Lunge vor dem Einathmen desselben gut von Luft entleert wird, in eine Art von behaglichem Rausch, der eine oder ein paar Minuten dauert, und ohne nachtheilige Folgen verschwindet. Das Einathmen geschieht aus einem Beutel von Goldschlägerhäutchen, der mit einem hinlänglich weiten, passenden Mundstücke versehen ist, auf die Weise, dass man aus dem Beutel ein- und in ihn ausathmet, auch die Nasenlöcher gut zuhält. Das Volumen des Gases nimmt dabei schnell ab, und von 3 bis 4 Quart bleibt nach einer Minute Ein- und Ausathmen wenig mehr als einige Cubikzoll zurück. Der Rausch kann durch lang fortgesetztes Einathmen bis zum Verlust der Besinnung gehen. Man hat übrigens nicht gefunden, dass das Gas einen schädlichen Einfluss auf die Gesundheit hätte, und die Nachtheile, die

Mancher davon empfunden hat, rühren von beigemengtem Chlor her, wenn bei der Entwickelung unreines Salz gebraucht worden ist, oder von Stickoxydgas, wenn die Hitze bei der Bereitung zu stark war, oder das Salz salpetersaures Silberoxyd oder Kupferoxyd enthielt. Auf jeden Fall muss man, ehe man die Einathmungsversuche anstellt, kleine Mengen des Gases in die Lungen einziehen, um zu sehen, ob es frei von Chlor oder Stickoxydgas ist, welche sich sogleich durch ein unangenehmes herbes oder selbst erstickendes Gefühl in der Luftröhre zu erkennen geben; überhaupt muss man wohl beachten, zum Einathmen nie ein Gas zu nehmen, welches nicht von Anfang an rein ist, denn es gelingt nie mit Sicherheit, es durch Waschen so rein zu erhalten, dass es ohne Unbequemlichkeit eingeathmet werden könnte. Wegen dieser berauschenden Eigenschaften hat man das Gas auch Lustgas genannt. Es wird vom Blute aufgelöst, welches davon eine purpurrothe Farbe annimmt, und ein ganz kleiner Theil desselben wird beim Einathmen zersetzt. Ein in diesem Gas eingesperrtes Thier stirbt an den fortwährenden Wirkungen des Berauschens.

Mit den feuerfesten Alkalien kann das Stickoxydul, nach Davy's Versuchen, verbunden werden, und damit eigene Salze geben, die einen eigenen, scharfen, ätzenden, alkalischen Geschmack besitzen. Diese Verbindungen können nur dargestellt werden, wenn ein Gemenge von ätzendem und schwefligsaurem Alkali in Stickoxydgas gebracht wird; dieses giebt nämlich seinen Sauerstoff an die schweflige Säure ab, und das Stickoxydul verbindet sich in dem Augenblicke, wo es gebildet wird, mit dem freien Alkali. Die Vereinigung kann indessen nicht unmittelbar geschehen, und das Kali löst von diesem Gase nicht mehr, als das reine Wasser, auf. Diese Verbindungen krystallisiren und werden durch die schwächsten Säuren zerlegt, mitunter selbst von der Kohlensäure der Luft, wobei das Stickoxydul ausgetrieben wird. Sie detoniren schwach mit brennbaren Körpern und sind übrigens wenig bekannt. Wenn man salpetersaure Baryterde zum Rothglühen erhitzt, so bildet sich eine Verbindung von Baryterde mit Stickoxydul, die man anfangs für Bariumsuperoxyd hielt. In stärkerem Feuer wird sie zersetzt. Leitet

man, indem sie in einer Porzellanröhre glüht, Sauerstoffgas darüber, so wird dieses aufgesogen, die Baryterde in Superoxyd verwandelt und das Stickoxydulgas ausgetrieben.

Das Stickoxydul besteht aus 63,9 Th. Stickstoff und 36,1 Th. Sauerstoff, oder 100 des ersteren und 56,494 des letzteren; diess macht 2 Volumen Stickgas und 1 Vol. Sauerstoffgas aus, die sich bei ihrer Vereinigung von 3 Volumen zu 2 Vol. verdichtet haben, so dass also dieses Gas die Hälfte seines Volumens Sauerstoffgas, aber ein dem seinigen gleiches Volumen Stickgas enthält. Sein Atom wird durch $\dot{\mathrm{N}}$ ausgedrückt. Seine Sättigungscapacität ist gleich seinem Sauerstoffgehalt.

Die Zusammensetzung der Oxyde des Stickstoffs ist von Gay-Lussac erforscht worden, und diente ihm, das von ihm entdeckte schöne Gesetz des relativen Raum-Verhältnisses der einfachen gasförmigen Körper in zusammengesetzten Gasen nachzuweisen. Er bestimmte ihre Zusammensetzung auf die Weise, dass er in genau abgemessenen Volumen jener Gase Kalium erhitzte, ein Metall, welches das Vermögen besitzt, bei höherer Temperatur den meisten oxydirten Körpern den Sauerstoff zu entziehen, und welches sich bei diesen Versuchen zu Kali oxydirte und Stickgas zurückliess, dessen Volumen beim Stickoxydul gleich gross war mit dem Volumen des analysirten Gases, beim Stickoxydgas aber nur das halbe Volumen ausmachte. Da das specifische Gewicht sowohl des Stickgases als das der analysirten Gase bekannt war, so war es leicht, die Zusammensetzung der letzteren, oder die vom Kalium aufgenommene Sauerstoffmenge zu berechnen. — Die sicherste Art, die Zusammensetzung der beiden Säuren zu finden, besteht in der Zersetzung ihrer Ammoniaksalze durch Hitze. Das salpetersaure Ammoniak verwandelt sich dadurch in Stickoxydulgas und Wasser, und das salpetrigsaure Ammoniak in Stickgas und Wasser, was mit keiner anderen Zusammensetzung, als der oben angegebenen, vereinbar ist. Das Stickgas kann sich also mit $\frac{1}{2}$, 1,$1\frac{1}{2}$ und $2\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoffgas vereinigen, oder, wenn wir die Volumen verdoppeln, mit 1, 2, 3 und 5 Vol. Sauerstoffgas. Die hier fehlende Oxydationsstufe, nämlich von 2 Volumen mit 4, besteht in der Verbindung der Salpetersäure mit salpetriger Säure.

III. Säuren und Oxyd des Phosphors.

1. Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure kommt nur sparsam in der Natur vor, und stets gebunden an Basen. Am reichlichsten findet sie sich in den Knochen der Thiere als phosphorsaure Kalkerde.

Diese Säure bietet die sehr merkwürdige Erscheinung dar, unter verschiedenen Umständen so veränderte Eigenschaften annehmen zu können, dass sie nicht mehr als dieselbe Säure betrachtet werden kann, wiewohl sie in ihrer Zusammensetzung nicht im Geringsten verändert ist. Es ist diess ein Verhalten, was wir im Th. I. pag. 6. mit dem Ausdrucke isomerisch bezeichnet haben. Das relative und absolute Gewicht der Bestandtheile der Säure bleibt durchaus dasselbe, allein vermuthlich sind darin die Sauerstoff- und Phosphor-Atome anders unter einander gruppirt. Der eine dieser Zustände wird hervorgebracht, wenn sich beim Verbrennen Phosphor unmittelbar mit Sauerstoff vereinigt; der andere aber entsteht, wenn man die so erhaltene Säure mit Wasser behandelt, wovon sie aufgelöst, und in dieser Auflösung bei der Lufttemperatur allmählig, bei Siedhitze aber sehr schnell in die andere isomerische Modification umgewandelt wird. Die Gegenwart von anderen Säuren im Wasser, wie Schwefelsäure oder Salpetersäure, scheint diesen Uebergang nicht zu befördern. Nach dem Abdampfen der Auflösung und Glühen der festen Säure findet man sie in ihren ursprünglichen Zustand zurückgeführt.

Wenn es mehrere isomerische Verbindungen von einer Zusammensetzungsformel giebt, so wird es nothwendig, dieselben durch besondere Benennungen ausdrücken zu können. Der Geist der Nomenclatur verlangt andere als Trivial-Namen, die ich indessen immer beibehalten werde, so oft sie schon das Bürgerrecht erlangt haben. Von den Phosphorsäuren ist zwar schon die eine Modification Pyrophosphorsäure genannt worden, aus dem Grunde, weil sie durch Einwirkung des Feuers gebildet wird; da aber dieser Zusatz *pyro* nur in diesem Falle, und nicht auch bei anderen isomerischen Körpern anwendbar wäre, so möchte es wohl besser sein, diese Be-

nennungsweise wieder aufzugeben. An einem andern Orte habe ich vorgeschlagen, die eine Modification durch Hinzufügung des Wortes *para* zu bezeichnen; allein auch diese Bezeichnungsweise, wiewohl sie einer allgemeineren Anwendung fähig ist, wird doch unzureichend, sobald man mehr als zwei isomerische Modificationen entdecken wird. — Es ist gegenwärtig sehr schwierig, in dieser Hinsicht ein gutes und passendes Benennungsprinzip aufzufinden; ich möchte darum eine einstweilige Aushülfe vorschlagen, die darin besteht, dass der chemische Name der Zusammensetzungsformel entspricht, die isomerischen Modificationen aber, ungefähr wie die Noten in der Musik, in der Benennung, durch Buchstaben ^{a}, ^{b}, ^{c} etc. unterschieden werden. Dem gemäss werden wir also hier die eine Phosphorsäure ^{a}Phosphorsäure, und die andere ^{b}Phosphorsäure nennen, und sagen ^{a}phosphorsaure und ^{b}phosphorsaure Salze. Diese Unterscheidungsweise hat allerdings das gegen sich, dass sie nur in einer Art von Zeichen besteht, und nicht eine Nomenclatur ist; allein da sich das Zeichen aussprechen lässt, so kann es so lange die Nomenclatur ersetzen, bis eine bessere gefunden ist.

1. ^{a}*Phosphorsäure.* Wenn Phosphor, in trockenem Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft angezündet, mit einer hellen Flamme verbrennt, so entsteht ein dicker Rauch, der in verschlossenen Gefässen aufgesammelt werden kann. Er setzt sich in Gestalt eines weissen lockern Schnees an, der, wenn er in's Wasser kommt, sich erhitzt, und dabei ein Zischen verursacht, wie wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht. Diese Flocken sind wasserfreie ^{a}Phosphorsäure. Zur Aufsammlung aller durch Verbrennen erzeugten Phosphorsäure wird aber ein weitläufiger Apparat erfordert, wodurch die Arbeit erschwert wird. Indess wenn man einen kleinen Verlust nicht in Betracht zieht, und nicht auf absolute Abwesenheit des Wassers sieht, so kann man sie ganz einfach so erhalten, dass man trockene, einige Gran schwere Stücke von Phosphor in eine kleine, auf einer porzellanenen Schüssel stehende Porzellantasse legt, den Phosphor entzündet, und hierauf eine Glocke von 2- bis 300 Cubikzoll Inhalt darüber stülpt. Nach beendigter Verbrennung findet man die Schüssel mit einer lockern, wolligen Masse von wasserfreier Phosphorsäure bedeckt, deren Menge man nach Belieben

durch neue Verbrennungen von Phosphor vermehren kann, nachdem man die Glocke aufgehoben und die verdorbene Luft darin sich umwechseln gelassen hat. Wird die erhaltene wasserfreie Phosphorsäure mit Wasser übergossen, so bindet sie Wasser unter Wärme-Entwickelung und verwandelt sich in wasserhaltige [a]Phosphorsäure, ohne sich aber sogleich im Wasser aufzulösen, sondern schwimmt darin in Form durchsichtiger Flocken, deren Menge nach und nach abnimmt, und welche in weniger als einer Stunde vollkommen aufgelöst sind. In geschmolzenem Zustand, in Gestalt eines klaren Glases, erhält man die wasserfreie [a]Phosphorsäure, nach H. Rose, wenn man sehr concentrirte wasserhaltige phosphorige Säure in einer Retorte gelinde erhitzt. Das Wasser wird zersetzt, es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas und die gebildete Phosphorsäure bleibt zurück. Die Hitze darf hierbei nicht so verstärkt werden, dass das Glas durch die Säure angegriffen wird.

Die [a]Phosphorsäure verträgt eine hohe Temperatur, ohne sich zu verflüchtigen, verdampft aber doch allmählig in offnen Gefässen oder in solchen Fällen, wo ihre Dämpfe von einer anderen Gasart weggeführt werden. Verbrennt man z. B. Phosphor in atm. Luft in einem verschlossenen Gefässe, und erhitzt nachher die Stelle des Glases, worauf sich die gebildete Säure abgesetzt hat, so lässt sich die Säure davon verflüchtigen, so dass sie das Glas rein lässt.

Wasserhaltige [a]Phosphorsäure, in Wasser aufgelöst, hat sich nicht sogleich in [b]Phosphorsäure verwandelt; und wird sie gleich nach ihrer Auflösung mit einer Basis gesättigt, so erhält man noch ein [a]phosphorsaures Salz. Allein je länger man wartet, um so mehr [b]phosphorsaures, und um so weniger [a]phosphorsaures Salz erhält man, und nach einigen Tagen erhält man keine Spur mehr von letzterem. Wie man diese Säuren von einander unterscheidet, folgt weiter unten. Eine mit einer Basis gesättigte [a]Phosphorsäure wird vom Wasser nicht mehr verändert.

2. [b]*Phosphorsäure.* Man erhält dieselbe auf mehrfache Weise: entweder dadurch, dass Phosphor auf nassem Wege durch Chlor oder Salpetersäure oxydirt wird, oder auf die Weise, dass man sich [b]phosphorsaure Salze von Kalkerde,

Baryterde oder Bleioxyd verschafft, und diese durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Am besten und leichtesten erhält man diese Säure, wenn man 1 Theil Phosphor bei gelinder Wärme mit 12 Theilen verdünnter reiner Salpetersäure (die z. B. aus 4 Theilen rauchender Säure und 8 Theilen Wasser besteht) kocht. Es wird dabei der Phosphor auf Kosten der Salpetersäure oxydirt und Stickoxydgas in Menge entwickelt. Am besten macht man diese Arbeit in einer Retorte mit tubulirter Vorlage, um die Salpetersäure aufzufangen, die zugleich mit dem Gase übergeht. Ist der Phosphor verschwunden, so wird die Destillation noch so lange fortgesetzt, als noch Salpetersäure übergeht. Die Phosphorsäure bleibt dann in der Retorte zurück und bildet eine syrupartige, ungefärbte Flüssigkeit. Sie enthält noch viel Wasser, und ein wenig Salpetersäure, wovon sie durch Erhitzen im Platintiegel befreit werden kann. Die erhitzte Säure schmilzt und fliesst wie Oel, erstarrt aber beim Erkalten zu einem durchsichtigen Körper, welcher nun wasserhaltige ᵇPhosphorsäure ist. Die ᵇPhosphorsäure hält das Wasser mit grosser Verwandtschaft zurück. Nachdem sie bis zum anfangenden Glühen abgedampft worden ist, wobei sie beständig, so oft man den Deckel vom Tiegel abnimmt, raucht, indem sich ein Theil verflüchtigt, so enthält sie noch so viel Wasser, dass sie nach dem Erkalten weich und zähe, wie Terpenthin, bleibt. Bei fortgesetztem Glühen wird sie nach und nach weniger wasserhaltig, so dass sie endlich, nach dem Erkalten, eine glasähnliche Masse bildet. Bei diesem starken Erhitzen, wie es zur Austreibung der letzten Antheile Salpetersäure erforderlich ist, wird sich ohne Zweifel ein kleiner Theil der Säure in ᵃPhosphorsäure verwandeln, der jedoch nach dem Wiederauflösen der Masse in warmen Wasser in ᵇPhosphorsäure übergeht.

Die ᵇPhosphorsäure kann man ferner aus den Knochen bereiten. Die Knochenerde besteht nämlich zu $\frac{4}{5}$ aus phosphorsaurem Kalk, und aus diesem lässt sich die Phosphorsäure auf folgende Weise ausscheiden. Die Knochen werden weiss gebrannt und in Salpetersäure aufgelöst, so lange sich noch etwas auflösen kann; hierauf wird die filtrirte Lösung mit Wasser verdünnt, und mit einer Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd vermischt, bis das

Gemenge einen süssen Geschmack annimmt. Geschieht die Füllung mit essigsaurem Blei, so enthält der Niederschlag bisweilen zugleich einen kleinen Antheil von phosphorsaurem Kalk, der sich jedoch sehr leicht zerlegen lässt, wenn man dem Gemenge einen geringen Ueberschuss von essigsaurem Blei zusetzt und dasselbe nachher einige Stunden digerirt. Die Phosphorsäure verbindet sich hier mit dem Bleioxyd zu einem im Wasser unlöslichen Salze, welches sich niederschlägt, während der Kalk mit der Salpetersäure verbunden bleibt. Der erhaltene Niederschlag wird auf's Filtrum gebracht, mit kochendheissem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht, um ihn von etwa anhängenden brennbaren Stoffen zu befreien. Das phosphorsaure Bleioxyd wird sodann durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei sich das Bleioxyd mit der letztern zu unlöslichem schwefelsauren Bleioxyd verbindet und die Phosphorsäure frei wird, die sich in dem Wasser auflöst, womit die Schwefelsäure verdünnt war. 100 Theile geglühtes phosphorsaures Bleioxyd erfordern 33,25 Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht, die mit 12 bis 16 Theilen Wasser verdünnt werden. Die erhaltene Säure wird filtrirt und bis zur Syrupsdicke abgedunstet, worauf sie durch Glühen im Platintiegel vom Wasser und der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure befreit werden kann. Findet man die Säure bleihaltig, so kann man vor der Abdunstung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durchgehen lassen, oder sie, nach der Abdunstung bis zur Syrupsdicke, in Alkohol auflösen, wodurch das aufgelöste Bleisalz gefällt wird.

Eine andere Art, diese Säure zu medicinischem Gebrauch zu bereiten, ist die Digestion 1 Theils gebrannter Knochen mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure, die mit 10 Theilen Wasser verdünnt ist. Man erhält dadurch schwefelsauren Kalk, der zum grössten Theile ungelöst bleibt, und eine Auflösung von saurem phosphorsauren Kalk, die durch das Filtrum von dem Unaufgelösten abgeschieden wird. Die Lösung wird mit ätzendem Ammoniak vermischt, welches basischen phosphorsauren Kalk niederschlägt, und in Verbindung mit der überschüssigen Säure als ^{b}phosphorsaures Ammoniak in der Lösung zurückbleibt. Diese wird daher abgedampft und durch Filtriren von dem Gypse gereiniget, der

sich allmählig noch niederschlägt, darauf das Salz eingetrocknet und in einem Platintiegel vorsichtig in glühenden Fluss gebracht, wobei das Ammoniak unter Aufschäumen der Masse ausgetrieben wird, die Säure aber zurückbleibt.

Den sauren phosphorsauren Kalk kann man auch zerlegen, wenn man ihn bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abdampft, und dann mit Schwefelsäure, welche mit Alkohol verdünnt worden ist, so lange vermischt, bis die Flüssigkeit, nachdem sie eine Weile digerirt worden, Schwefelsäure im Ueberschusse enthält, worauf sie filtrirt und ausgedrückt wird. Der Alkohol wird nachher in einer Retorte mit Vorlage abdestillirt, und die liquide Säure in Platingefässen abgedampft, bis die überflüssige Schwefelsäure ausgetrieben ist.

Auch aus Urin, da er bphosphorsaure Salze enthält, kann man die bPhosphorsäure bereiten, wenn man ihn mit basischem essigsauren Bleioxyd (Bleiessig) mengt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Dieser Niederschlag besteht aus schwefelsaurem und phosphorsaurem Blei nebst Chlorblei, und wird gewaschen, gebrannt und durch Schwefelsäure zerlegt.

Die bPhosphorsäure kann in Krystallen angeschossen erhalten werden, wenn man die nach dem Erhitzen festgewordene Säure einige Zeit lang in einem bedeckten, aber nicht verschlossenen Gefässe stehen lässt. Indem sie allmählig zerfliesst, bilden sich darin Krystalle, die ebenfalls bald wieder zerfliessen, wenn das Gefäss nicht zu rechter Zeit verschlossen wird. Nach Versuchen von Brandes enthalten sie 3 Atome Wasser. — Diese Säure besitzt einen rein sauren, nicht ätzenden Geschmack. Die Eigenschaften, wodurch sich die a und bPhosphorsäure von einander unterscheiden, sind folgende: 1) Mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt die aSäure einen weissen, und die bSäure einen gelben Niederschlag. Ein geübtes Auge kann aus dem Farbenton leicht beurtheilen, ob eine bemerkenswerthe Menge aPhosphorsäure eingemischt ist, indem alsdann die Farbe des Niederschlags heller wird. Der Niederschlag von der aPhosphorsäure ist ein neutrales Salz; der von der bPhosphorsäure aber ist ein basisches, selbst wenn die Auflösung, worin er sich bildet, einen Ueberschuss von Säure enthält. — 2) Ihre Salze mit Natron haben verschiedene Krystall-

formen und verschiedenen Wassergehalt. [a]Phosphorsaures Natron verliert in der Luft sein Krystallwasser nicht, [b]phosphorsaures Natron aber verwittert und zerfällt sehr schnell zu einem Mehl. — 3) [a]Phosphorsäure fällt eine Auflösung von Eiweiss, selbst bei einem sehr geringen Eiweissgehalt, während dagegen die [b]Phosphorsäure die Eiweiss-Lösung nicht allein nicht fällt, sondern sogar das Vermögen hat, das durch Kochen geronnene Eiweiss wieder aufzulösen. — Diess sind die am meisten angewandten Unterscheidungszeichen. Die übrigen bestehen in den Verschiedenheiten der Salze, von denen aber nur erst ein sehr geringer Theil untersucht ist. Clarke war der erste, welcher den Unterschied in den Eigenschaften zwischen dem geglühten und dem aus aufgelöster Phosphorsäure und Natron bereiteten Natronsalz beobachtete.

Wird [b]Phosphorsäure abgedampft und zuletzt in einem offnen Platintiegel bis zum Glühen erhitzt, so fängt sie als sichtbarer Rauch an abzudunsten. Durch Auflegung des Deckels wird diess verhindert, und die Hitze kann alsdann bis zum Weissglühen gesteigert werden, ohne dass die Säure in's Kochen geräth. Dabei verliert sie Wasser, und zwar um so mehr, je länger die Hitze anhält. Nachdem sie nur eine kurze Zeit lang bis zum anfangenden Glühen erhitzt worden, ist sie nach dem Erkalten noch weich, so dass sich ein Glasstab in sie einsenken lässt; alsdann enthält sie ungefähr $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts Wasser. Nachdem sie einige Zeit lang weiss geglüht worden ist, enthält sie nur $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Wasser, und bildet nach dem Erkalten eine farblose, klare, glasartige Substanz. Es ist nicht untersucht, bis zu welchem Grade sich durch Glühen der Wassergehalt vermindern lässt, auch sind bis jetzt keine Methoden bekannt, wodurch sich bestimmte Verbindungen mit Wasser hervorbringen lassen, welche diese Säure, gleich den übrigen, aller Wahrscheinlichkeit nach bildet. Eben so wenig ist untersucht, bei welcher Temperatur der Uebergang von [b]Phosphorsäure in [a]Säure stattfindet, und in welcher Beziehung dieser Uebergang zu dem durch Erhitzen bewirkten Wasserverlust steht. Bei der Umwandlung von [b]phosphorsauren Salzen in [a]phosphorsaure durch Erhitzen, hat man bei mehreren derselben eine Feuererscheinung, ähnlich einer stattfindenden

denden Verbrennung, wahrgenommen, ohne dass man nachher aber weder eine Gewichtszunahme noch eine Gewichtsabnahme finden konnte, so dass also diese Temperatur-Erhöhung wahrscheinlich in der innigeren Vereinigung begründet ist, in welcher die Bestandtheile in der ᵃPhosphorsäure mit einander verbunden sind. Diese Feuererscheinung kann man besonders glänzend bei der sauren phosphorsauren Talkerde beobachten, nachdem man zuvor aus derselben alle flüchtigen Stoffe durch eine richtig getroffene Hitze ausgetrieben hat.

Enthält ᵇPhosphorsäure, die man durch Verdunsten ihrer Auflösung in fester Gestalt erhalten will, fremde, feuerbeständige Substanzen, so üben diese nach dem Schmelzen einen bedeutenden Einfluss auf ihre Löslichkeit aus. Hierbei geschieht es zuweilen, dass, wenn man auf die erstarrte glasartige Säure Wasser giesst, auf ihrer Oberfläche ein so heftiges Zerspringen eintritt, dass kleine Theilchen der geschmolzenen Säure, indem sie sich von der Oberfläche losreissen, hoch in die Flüssigkeit hinauf, oder, wenn diese nur in dünner Schicht vorhanden ist, selbst bis über ihre Oberfläche und den Rand des Gefässes hinaus geschleudert werden. Zuweilen scheint die Säure ganz unlöslich zu sein, und ihre scharfen Kanten und Ecken sieht man nicht sich abrunden; allein nach einiger Zeit fängt sie dennoch an, sich aufzulösen, und zuletzt findet man sie vollständig aufgelöst. Hatte indessen die Säure beim Schmelzen Gelegenheit, sich mit einer gewissen grösseren Menge Kalkerde, Thonerde oder Kieselerde zu verbinden, so ist sie alsdann nach dem Erkalten nicht mehr im Wasser löslich. Darum darf diese Säure eben so wenig in Thon- oder Porzellan-Tiegeln, als in Glasgefässen geschmolzen werden. In Silbertiegeln wird sie fast immer silberhaltig, so dass also nur Platintiegel sich zu dieser Schmelzung eignen. Allein auch diese können dabei zu ihrem Nachtheil manchen Zufälligkeiten ausgesetzt sein. Enthält nämlich die Säure brennbare Materien, z. B. hineingefallene Kohle, Papier, Extractivstoff von vorhergehenden Operationen u. dgl., so reduciren diese zwar für sich nicht die Phosphorsäure, allein in den Punkten, wo sie mit dem Platin in Berührung ist, entsteht, in Folge der Verwandtschaft des Metalls zum Phosphor, eine Zersetzung, es bildet sich Phosphorplatin, und breitet sich diess durch das Platin hin-

durch aus, so bekommt der Tiegel beim Erkalten Risse. Hat man so etwas zu befürchten, so vermischt man die Phosphorsäure mit etwas concentrirter Schwefelsäure, die eher als die Phosphorsäure zersetzt wird, und deren Ueberschuss dann leicht verjagt werden kann.

Die Phosphorsäuren gehören zu den stärksten Säuren, die man kennt. Auf nassem Wege, also in aufgelöster Gestalt, stehen sie der Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure nach; allein bei hoher Temperatur treiben sie diese Säuren aus ihren Verbindungen aus. Denn da sie feuerbeständig sind, können sie beständig durch ihre Masse fortwirken, während die von ihnen ausgetriebenen Antheile der anderen Säuren sich auch sogleich verflüchtigen. Die Phosphorsäuren sind nicht allein in Wasser, sondern auch in Alkohol löslich. Von Kohle und Metallen werden sie bei höherer Temperatur zersetzt.

Die Phosphorsäuren bestehen aus 43,96 Th. Phosphor und 56,04 Th. Sauerstoff, oder 100 Phosphor und 127,479 Sauerstoff, was, gleich wie bei der Salpetersäure und Unterschwefelsäure, 2 Atome Phosphor auf 5 Atome Sauerstoff für ein Atom Phosphorsäure ausmacht, dessen Gewicht 892,285, und dessen Zeichen $\overset{\therefore}{\text{P}}$ ist. Beide Phosphorsäuren enthalten eine gleiche Anzahl einfacher Atome und haben dasselbe Atomgewicht. Ihre Sättigungscapacität ist 22,42. Sie weichen darin von anderen Säuren ab, dass sie mit den Alkalien keine neutralen krystallisirbaren Salze geben, und dass die krystallisirenden Salze von diesen Basen stets einen Ueberschuss entweder von Base oder von Säure enthalten. In dem ersteren Falle enthält die Säure 5mal, und in dem letzteren $2\frac{1}{2}$mal den Sauerstoff des Alkali's, welches letztere Verhältniss am gewöhnlichsten ist.

Die Phosphorsäure wird in der Medicin als inneres Heilmittel angewendet.

2. Phosphorige Säure.

Wenn man den Phosphor, bei einer nicht über + 20° steigenden Wärme, der freien Luft aussetzt, so leuchtet er mit einem blassen und schwachen Scheine und giebt einen weissen, knoblauchartig riechenden Rauch von sich, welcher Wasser aus der Luft anzieht, sich damit verdichtet und eine

schwache flüssige Säure bildet, welche **phosphorige Säure** genannt wird.

Diese Säure wird in wasserfreiem Zustande erhalten, wenn Phosphor bei einem unvollkommenen Zutritt von Sauerstoff in der Luft verbrennt. Diess geschieht ganz einfach auf folgende Weise: Man nimmt eine Glasröhre von ungefähr $\frac{1}{2}$ Zoll innerem Durchmesser und 10 Zoll Länge, schmilzt das eine Ende derselben so zu, dass nur noch eine Oeffnung von der Grösse einer starken Stecknadel bleibt, und biegt hierauf in einem Abstande von 1 bis $\frac{1}{2}$ Zoll Länge von diesem Ende die Röhre in einen stumpfen Winkel. Man wirft hierauf ein Stückchen Phosphor hinein, so dass er nahe an die kleine Oeffnung zu liegen kommt, worauf man ihn erhitzt, bis er sich entzündet. Er brennt nun mit einer grünlichen, schwach leuchtenden Flamme, und die gebildete phosphorige Säure, als Rauch durch den schwachen Luftstrom weggeführt, condensirt sich, in dem aufwärtsstehenden Theile der Glasröhre, in Gestalt eines weissen, nicht im Mindesten krystallinischen Mehles. Der Phosphor muss von Zeit zu Zeit wieder von unten her erwärmt werden, jedoch mit der Vorsicht, dass nichts davon unverändert sublimire, was leicht geschieht. Die phosphorige Säure ist in diesem Zustande flüchtig, und kann von einer Stelle der Röhre zur andern sublimirt werden. An die Luft gebracht, entzündet sie sich von selbst, durch die Hitze, welche in Folge der Condensation von Wasser entsteht, und verbrennt zu Phosphorsäure. In Wasser ist sie leicht auflöslich, und wenn sie Phosphorsäure enthielt, so bleibt diese als durchsichtige Flocken einige Zeit noch unaufgelöst.

Wasserhaltige phosphorige Säure wird erhalten durch Zersetzung des flüssigen Phosphorsuperchlorürs mit Wasser. Giesst man auf diese Verbindung ein wenig Wasser, so entwickelt sich, unter Erhitzung des Gemisches, Chlorwasserstoffsäuregas und es bildet sich wasserhaltige phosphorige Säure. Am besten verfährt man zur Darstellung dieser Säure, nach **Droquet**, auf die Weise, dass man in einem cylindrischen Gefässe Phosphor unter warmen Wasser schmelzen lässt und alsdann, vermittelst einer in denselben eintauchenden Röhre, Chlorgas hindurch leitet. Unter Lichtentwickelung und starker Erhitzung vereinigt sich dieses mit dem

Phosphor und wird augenblicklich absorbirt. Wenn so viel Phosphor verschwunden ist, dass Chlorgas mit der darüber stehenden Flüssigkeit in Berührung kommen könnte, muss die Operation unterbrochen werden, weil sich sonst Phosphorsäure bilden würde. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass Phosphorsuperchlorür gebildet, und dieses sogleich vom Wasser aufgelöst und zersetzt wird. Wenn die Flüssigkeit wieder so weit erkaltet ist, dass der Phosphor wieder erstarrt ist, giesst man sie ab, und entfernt die gebildete Chlorwasserstoffsäure durch Destillation in einer gläsernen Retorte, worauf die phosphorige Säure als eine dicke Flüssigkeit zurückbleibt, die nach weiterer langsamer Abdampfung parallelepipedische durchsichtige Krystalle giebt, die wasserhaltige phosphorige Säure mit Krystallwasser sind. Am besten ist es, zu diesem Endzweck das Abdampfen unter dem Recipienten der Luftpumpe zu beendigen, unter welchen man, zur Absorption des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure, Stücke von Kalihydrat gelegt hat. Bei Abdampfung in freier Luft oxydirt sich immer ein Theil der phosphorigen Säure zu ^{b}Phosphorsäure. — Wird die krystallisirte Säure erhitzt, so schmilzt sie in ihrem Krystallwasser, und fängt darauf an, sich so zu zerlegen, dass die phosphorige Säure in Phosphor und ^{b}Phosphorsäure verwandelt wird, der Phosphor aber, im Augenblicke seiner Ausscheidung, einen Theil Wasser zerlegt, und theils mit dessen Sauerstoff ^{b}Phosphorsäure, theils mit dem Wasserstoff Phosphorwasserstoffgas bildet, welches letztere in Blasen durch die Flüssigkeit emporsteigt und bei Berührung der Luft sich entzündet Am Ende kann aber auch die ganze Masse Feuer fangen und brennen. In freier Luft wird die Säure sehr langsam oxydirt und in ^{b}Phosphorsäure verwandelt; diese Oxydation geht aber desto schneller von statten, je mehr die Säure verdünnt ist. Sie muss daher so stark concentrirt, wie möglich, und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, sonst bleibt zuletzt nur ^{b}Phosphorsäure zurück.

Wird die phosphorige Säure mit Metalloxyden oder Metallsalzen vermischt, welche ihren Sauerstoff leicht fahren lassen, wie z. B. von Quecksilber, so verwandelt sie sich auf Kosten des Oxyds oder Salzes in Phosphorsäure, und die Metalle werden reducirt. Mit Hülfe der Wärme geschieht

diese Veränderung oft augenblicklich. Versucht man, leicht oxydirbare Metalle, z. B. Eisen oder Zink, in phosphoriger Säure aufzulösen, so wird Phosphorwasserstoffgas entwickelt, und die Lösung enthält ein phosphorsaures Metallsalz.

Die phosphorige Säure besteht aus 56,67 Th. Phosphor und 43,33 Th. Sauerstoff, oder aus 100 Phosphor auf 76,460 Sauerstoff. Diess macht 2 Atome Phosphor und 3 Atome Sauerstoff, also eine der salpetrigen Säure ganz analoge Zusammensetzung. Ihr Atom, $= \dddot{\text{P}}$, wiegt 692,285. Ihre Sättigungscapacität ist 28,889 oder die Basis, durch welche sie neutralisirt wird, enthält $\frac{2}{3}$ vom Sauerstoff der Säure. Sie gehört zu den schwächeren Säuren.

Humphry Davy lehrte uns zuerst die wasserfreie phosphorige Säure, so wie die Bereitung der krystallisirten wasserhaltigen, kennen. Vor ihm bereitete man die phosphorige Säure auf die Weise, dass man Phosphorstangen in einen gläsernen Trichter stellte, mit der Vorsicht, dass sie nicht einander berührten, wodurch sie leicht in Entzündung geriethen; der Trichter wurde dann in die Oeffnung einer Flasche gesteckt, welche man in einen Keller oder an einen andern feuchten Ort stellte, und vor Staub durch Bedeckung schützte. Der Phosphor oxydirte sich nun langsam auf Kosten der Luft zu phosphoriger Säure, welche die Feuchtigkeit der Luft condensirte, womit sie eine saure Flüssigkeit bildet, welche in die Flasche hinunter tropft. Anfangs ist diese Flüssigkeit bloss phosphorige Säure; aber indem sie beständig in Berührung mit der Luft bleibt, verwandelt sich ein Theil davon in ^{b}Phosphorsäure, so dass man ein Gemenge von beiden Säuren erhält. Nach Versuchen von Thénard so wie auch von Dulong, scheint die Oxydation bei einem gewissen Grade still zu stehen, ehe noch der Phosphor vollständig in Phosphorsäure verwandelt ist. Nach Thénard absorbiren auf diese Weise 100 Th. Phosphor 110,39 Th. Sauerstoff, nach Dulong 109 Th. Die so erhaltene saure Flüssigkeit hat man Unterphosphorsäure oder phosphatige Säure genannt. Sie ist aber keine eigenthümliche Säure, sondern eine Verbindung von ^{b}Phosphorsäure mit phosphoriger Säure, die nicht einmal, wie die entsprechende Verbindung der beiden Säuren des Stickstoffs, in einem solchen Verhältniss besteht, dass man sie als aus 2 Atomen Phosphor

und 4 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt betrachten könnte; denn in diesem Falle müsste der Phosphor höchstens 102 Th. Sauerstoff aufgenommen haben. Thénard's Resultat stimmt genau mit einem solchen Verhältniss überein, dass die Phosphorsäure darin 2mal so viel Phosphor enthält, als die phosphorige Säure, was dem Gewicht nach $\frac{3}{4}$ von ersterer und $\frac{1}{4}$ von letzterer beträgt. — Salzbasen, mit dieser Flüssigkeit gesättigt, geben ein Gemenge von [b]phosphorsaurem und phosphorigsaurem Salz.

3. Unterphosphorige Säure.

Dulong hat entdeckt, dass der Phosphor noch eine dritte Säure bilden kann, die noch weniger Sauerstoff als die phosphorige Säure enthält, und die von ihm *Acide hypophosphoreux*, im Deutschen unterphosphorige Säure, genannt worden ist. Vor dieser Entdeckung kannte man nicht mehr als zwei Säuren von einem Radikal, welche dem Namen nach leicht von einander unterschieden wurden, wie z. B. Phosphorsäure und phosphorige Säure. Die Nomenclatur hatte keine dritte Säurestufe vorausgesetzt, und statt den Namen der neuen Säure, dem Grundsatz der Nomenclatur gemäss, mit einer andern Endigung des Radikal-Wortes zu bilden, bildete Dulong den Namen mit dem griechischen Pronomen *hypo* (*sub*), und diese Nomenclatur ist nachher von Gay-Lussac in der Wissenschaft befestigt worden, durch Anwendung derselben auf die beiden später entdeckten Säuren des Schwefels.

Man erhält die unterphosphorige Säure, wenn man Phosphorbarium mit Wasser in einer Retorte kocht, wobei ein Theil des Phosphors auf Kosten des Wassers oxydirt und in diese Säure verwandelt wird, während ein anderer Theil desselben mit dem Wasserstoff des Wassers Phosphorwasserstoffgas bildet. Die Säure verbindet sich mit der Baryterde zu einem in Wasser sehr leicht löslichen Salze, aus welchem, nach Abscheidung des ungelösten Rückstandes auf dem Filtrum, die Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure leicht niedergeschlagen werden kann. Die Säure bleibt dabei in der Lösung zurück, und kann durch vorsichtige Abdunstung bis zur Stärke eines dünnen Syrups concentrirt, aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Versucht man, durch stär-

kere Hitze das Wasser auszutreiben, so wird die Säure zersetzt, stösst Phosphorwasserstoffgas aus, scheidet hergestellten Phosphor ab und verwandelt sich in ᵇPhosphorsäure. Die Lösung dieser Säure hat einen beissenden und scharfsauren Geschmack. Sie verbindet sich mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden zu eigenen Salzen, welche sich im Allgemeinen durch ihre Leichtlöslichkeit auszeichnen, so dass selbst diejenigen Körper, welche mit den beiden andern Phosphorsäuren schwerlösliche Salze geben, mit dieser leichtlösliche bilden.

Die genaue Zusammensetzung dieser Säure ist von H. Rose ausgemittelt worden. Sie besteht aus 79,69 Th. Phosphor und 20,31 Th. Sauerstoff oder 100 des ersteren und 25,486 des letzteren. Ihr Atom besteht aus 2 Atomen Phosphor und 1 Atom Sauerstoff, und wiegt 492,285. Sein Zeichen ist $\dot{P}$. Ihre Sättigungscapacität ist gleich ihrem Sauerstoffgehalt.

4. Phosphoroxyd.

Wenn Phosphor lange im Wasser liegt, so überzieht er sich mit einer weissen Kruste, welche immer dicker wird. Wird dieselbe abgeschabt, jedoch so, dass kein Phosphor mit abgeht, so erscheint sie milchweiss, weich und zu einer zusammenhängenden Masse zusammendrückbar. An der Luft erhitzt, entzündet sie sich und brennt. In vor dem Zutritt der Luft verwahrten Gefässen erhitzt, giebt sie Wasser, Phosphor und eine rothe nicht flüchtige Masse. Mit Wasser gekocht, wird sie roth. Nach neueren Versuchen von Pelouze leuchtet diese weisse Substanz im Dunkeln wie Phosphor, hat 1,151 spec. Gewicht, und schmilzt im Wasser bei + 43° zu gewöhnlichem Phosphor, ohne eine Spur von rothem Oxyd zu geben. Er fand darin $14\frac{1}{3}$ p. Ct. Wasser, und schloss daraus, dass sie eine Verbindung von Phosphor mit Wasser sei, welche aus 4 Atomen Phosphor und 1 Atom Wasser bestehe. Eine solche Zusammensetzung ist sehr ungewöhnlich; auch hat H. Rose gefunden, dass, wenn man diesen weissen Phosphor zuerst eine Zeit lang im luftleeren Raum über Schwefelsäure gelassen hat, er nachher zu, wie gewöhnlich aussehendem Phosphor schmilzt, ohne Wasser abzugeben. Hieraus wird es wahrscheinlich, dass diese weisse

Substanz eben so wenig ein wasserhaltiger Phosphor, als ein Phosphoroxyd sei, wofür man ihn sonst hielt, sondern dass es eine ähnliche abweichende Aggregationsform des Phosphors sei, wie die schon früher erwähnte schwarze, und dass der Phosphor diese Veränderung durch einen lange anhaltenden Einfluss des Wassers erleide.

Ein wirkliches Phosphoroxyd aber entsteht, wenn Phosphor in kochendem Wasser geschmolzen, und auf denselben durch eine feine Röhre ein Strom von Sauerstoffgas geleitet wird. Dabei entsteht ein Verbrennen des Phosphors unter dem Wasser, es bildet sich Phosphorsäure, die sich im Wasser auflöst, und rothes Phosphoroxyd, welches in der Flüssigkeit aufgeschwemmt wird, die sich dadurch allmählig röthet. Der Versuch selbst ist ein recht schönes Experiment, um zu zeigen, dass da, wo die Verwandtschaften sehr stark sind, das Wasser nicht mehr löscht, und Feuer mitten in seiner Masse entsteht. Sobald der Versuch so lange fortgesetzt worden ist, dass beim Zuströmen des Sauerstoffgases keine Flamme mehr entsteht, so lässt man das Wasser sich klären, giesst die saure Flüssigkeit ab und wäscht das Oxyd aus, worauf es ausgedrückt und in einen kleinen Destillationsapparat gebracht wird, in welchem zuerst das Wasser und dann der noch anhängende Phosphor abgetrieben wird; das Oxyd bleibt als eine zinoberrothe Materie zurück. Es ist nun gewöhnlich mit etwas Phosphorsäure verunreinigt, welche mit Wasser ausgezogen werden kann. Dieses Oxyd erhält man auch, wenn Phosphor an der Luft verbrennt, wobei, wenn die Phosphorsäure aufgelöst wird, eine rothe Materie auf der Stelle und um dieselbe herum, wo der Phosphor lag, zurückbleibt. Dieses Oxyd leuchtet nicht im Dunkeln. Bei einer Temperatur über + 100° brennt es mit gelber Flamme, verlischt aber, wenn es nicht mehr erhitzt wird. Bis zum Glühen in einer sauerstoffgasfreien Gasart erhitzt, wird es, nach Pelouze, in Phosphorsäure und abdestillirenden Phosphor zerlegt. In Chlorgas entzündet es sich von selbst, sowohl im feuchten als trockenen Zustand, und verwandelt sich in Phosphorsuperchlorid und Phosphorsäure. Von Schwefelsäure wird es jedoch erst beim Erhitzen unter Entwickelung von Schwefligsäuregas, zu Phosphorsäure oxydirt. Salpetersäure löst dasselbe unter

Entwickelung von Stickoxydgas zu Phosphorsäure auf. Von fetten und flüchtigen Oelen, von Alkohol und Aether, wird es nicht aufgelöst. Mit chlorsaurem Kali detonirt es heftig durch blosse Berührung, ohne Hülfe von Wärme. — Nach Pelouze besteht es aus 85,5 Th. Phosphor und 14,5 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Phosphor und 17 Th. Sauerstoff, was 3 Atomen Phosphor und 1 Atom Sauerstoff entspricht, von dem es also $\frac{1}{3}$ weniger als die unterphosphorige Säure enthält.

IV. Säuren und Oxyd des Chlors.

Das Chlor kann mit Sauerstoff drei Säuren bilden, welche jedoch noch nie in der Natur gefunden worden, sondern immer Kunstprodukte sind. Das Chlor verbindet sich nicht unmittelbar mit dem Sauerstoff, sondern nur dann, wenn ein Körper mitwirkend ist, zu welchem die neue Verbindung Verwandtschaft hat, und mit welchem sie sich verbinden kann. Ehe ich eine jede dieser Verbindungen einzeln abhandele, will ich die Art anführen, deren wir uns gewöhnlich bedienen, um Chlor mit Sauerstoff zu verbinden, und welche die Grundoperation zur Darstellung für eine jede dieser Oxydationsstufen wird.

In eine Auflösung von kaustischem oder gewöhnlichem kohlensauren Kali leitet man Chlorgas, das auf die schon beschriebene Art bereitet ist. Das Gas wird viel schneller und in grösserer Menge von der Kaliauflösung, als von Wasser allein, eingesogen. Nach einiger Zeit fängt ein Salz an, sich abzusetzen. Man muss desshalb die Röhre, wodurch das Gas eingeleitet wird, am Ende erweitert haben, so dass dieselbe nicht durch das Salz verstopft wird. Dieses Salz ist Chlorkalium oder sogenanntes salzsaures Kali, und besteht aus einer Verbindung des Metalles Kalium mit Chlor. Das Kali besteht aus demselben Metalle und Sauerstoff. Kommt Chlor in Berührung mit dem Kali, so verbindet sich das Metall Kalium mit Chlor, und der Sauerstoff geht vom Kalium auf einen Antheil Chlor über, welcher dadurch in Säure verwandelt wird, und sich mit einem Theile unzersetzten Kali's zu einem Salze verbindet. Die Verwandtschaft, durch welche Chlor oxydirt wird, ist hier zusammengesetzt aus

der Verwandtschaft des Chlors zum Sauerstoff und zum Kalium, und aus der der Chlorsäure zum Kali. Im Anfang der Operation bildet sich chlorigsaures Kali und Chlorkalium, und diess dauert so lange, bis der Kaligehalt in der Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade gesättigt ist. Man erkennt diesen Punkt daran, dass ein, in die Flüssigkeit getauchtes, rothes Lackmuspapier entweder schwach oder gar nicht blau gefärbt, und kurz darauf ganz gebleicht wird. Man scheidet nun das Salz, welches sich abgesetzt hat und fast nur Chlorkalium ist, ab, und lässt dann auf's Neue Chlorgas durch die Flüssigkeit streichen. Nun fängt ein anderes Salz sich abzuscheiden an, welches durch Einwirkung des Chlors auf das chlorigsaure Salz gebildet wird, und dieses Salz ist chlorsaures Kali, gemengt mit einem geringen Antheil Chlorkalium, in welche beide endlich der ganze Gehalt von Kali verwandelt ist, wenn man kaustisches Kali anwendet, oder die Hälfte vom Kali, wenn man kohlensaures Kali angewendet hat, wobei die zweite Hälfte in zweifach kohlensaures verwandelt wird, d. i. in ein kohlensaures Salz mit doppeltem Gehalte an Kohlensäure. Das Kali, welches sich mit Chlor verbunden, ist zu $\frac{5}{6}$ in Chlorkalium und zu $\frac{1}{6}$ in chlorsaures Kali verwandelt.

Auf gleiche Weise, wie das Kali zur Umwandlung des Chlors in Säure beiträgt, bewirken dasselbe auch andere Basen, und man bedient sich zu diesem Zwecke bald der Baryterde, bald der Kalkerde.

1. Ueberchlorsäure.

Diese Säure, die man auch oxydirte Chlorsäure, Oxychlorsäure, genannt hat, ist 1814 vom Grafen Stadion in Wien entdeckt worden. Die Methode, deren er sich zu ihrer Darstellung bediente, war umständlich und gefährlich, und braucht nun nicht mehr angewendet zu werden. Indessen, da sie für die Natur dieser Säure sehr belehrend ist, werde ich hier mit Beschreibung dieser Methode den Anfang machen. Nach Stadion wird chlorsaures Kali bei einer gelinden Hitze geschmolzen und dann erkalten gelassen. Der Salzklumpen wird, wo möglich, ganz oder in so grosse Stücke zerbrochen, als eingebracht werden können, in eine Retorte gelegt, und hierauf mit seinem $3\frac{1}{2}$- bis 4fachen Gewichte

wasserhaltiger Schwefelsäure von 1,85 übergossen. Die Säure und das Salz wirken mit grosser Heftigkeit auf einander; desshalb wird das Salz zuvor geschmolzen, um, so viel wie möglich, die Berührungsfläche zu vermindern. Vermischt man sie ohne diese Vorsichtsmaassregel, so entsteht nach wenigen Augenblicken eine Explosion, welche das Gefäss zertrümmert. Während dieser Einwirkung der Säure und des Salzes wird ein gelbes Gas entwickelt, welches chlorige Säure ist (wovon weiter unten), und sobald alle Einwirkung aufgehört zu haben scheint, wird die Retorte im Wasserbade erwärmt, dessen Wärme nicht über $+60^0$ gehen, und in welches die Retorte nicht tiefer eingetaucht sein darf, als hinreicht, um bloss das Salzgemenge zu erwärmen, weil sonst das entwickelte Gas durch diese geringe Erwärmung leicht explodirt. Man lässt nun die Masse so lange in diesem Wasserbade, bis sie alle Farbe verloren hat. Das chlorsaure Kali wird in diesem Falle auf die Weise durch die Schwefelsäure zersetzt, dass diese die Hälfte des Kali's aufnimmt, während die Chlorsäure, welche dabei abgeschieden wird, einen Theil ihres Sauerstoffs an diejenige abtritt, welche zurückbleibt und sich in chlorige Säure verwandelt, welche in Gasform entweicht. Die in der Retorte zurückbleibende Masse besteht nun aus zwei Salzen, nämlich aus zweifach schwefelsaurem und überchlorsaurem Kali. Sie wird zu Pulver gerieben, in der möglich geringsten Menge kochenden Wassers aufgelöst, und durch Erkalten krystallisiren gelassen. Das überchlorsaure Salz ist das im Wasser schwerauflöslichste und krystallisirt zuerst, und das zweifach schwefelsaure Kali bleibt in der Mutterlauge. Das angeschossene Salz muss noch einmal aufgelöst und krystallisirt werden, um es rein zu erhalten. Man erhält gewöhnlich nur $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des chlorsauren Kali's, obgleich man wenigstens die Hälfte davon erhalten müsste, aber das übrige bleibt in der Mutterlauge. Dieses Salz wird nun mit einem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, die zuvor mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, vermischt, und bei einer Temperatur von ungefähr $+138^0$ destillirt, wobei zuerst Wasser und hierauf eine saure Flüssigkeit langsam überdestillirt. Diese ist nun Ueberchlorsäure, verunreinigt mit Schwefelsäure, von welcher letzteren sie durch einen richtigen Zusatz

von Barytwasser und nachherige Destillation befreit werden kann. Enthält sie Chlorwasserstoffsäure, so kann diese vor der Destillation mit Silberoxyd weggenommen werden.

Eine bessere und ganz gefahrlose Bereitungsmethode dieser Säure ist die, welche später von Serullas angegeben worden ist. Derselbe fand nämlich, dass, wenn chlorsaures Kali so lange geschmolzen wird, bis es teigig zu werden anfängt und nun zur ferneren Entwickelung von Sauerstoffgas einer erhöhten Temperatur bedarf, das zurückbleibende Salz alsdann aus einem Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali besteht, worin letzteres ungefähr 0,44 vom Gewichte des angewandten chlorsauren Kali's beträgt. Ob noch chlorsaures Kali unzersetzt geblieben sei, prüft man auf die Weise, dass man eine kleine Menge der geschmolzenen Masse herausnimmt, zu Pulver reibt und mit Chlorwasserstoffsäure übergiesst, wobei sich diese gelb färbt, so lange noch chlorsaures Kali unzersetzt übrig ist. Als Probe der hinlänglichen Schmelzung des Salzes giebt Liebig an, dass sich auf jede Unze chlorsaures Kali 4 Bouteillen (4 Litres) voll Sauerstoffgas entwickelt haben müssen, worauf, nach ihm, die Masse 0,45 vom Gewicht des angewandten chlorsauren Kali's überchlorsaures Salz enthält. Die Salzmasse wird nun gepulvert und in der geringsten nothwendigen Menge kochenden Wassers aufgelöst. Beim Erkalten schiesst das überchlorsaure Kali in kleinen, glänzenden Krystallen an, die, zur völligen Befreiung von Chlorkalium, nochmals aufgelöst und umkrystallisirt werden müssen. Sie werden alsdann zu Pulver gerieben und mit überflüssig zugesetzter Kieselfluorwasserstoffsäure gekocht. Diese, weiter unten beschriebene Säure bildet mit dem Kali ein fast unlösliches Salz. Nach dem Erkalten wird davon die klare Flüssigkeit abgegossen und im Wasserbade abgedampft. Zur Verjagung aller überschüssigen Fluorkieselwasserstoffsäure wird etwas fein zertheilte Kieselerde zugesetzt, mit welcher sie sich bei einer gewissen Concentration vereinigt und als Fluorkieselgas weggeht. Nachdem die Flüssigkeit eine gewisse grössere Concentration erlangt hat, wird sie in einer Retorte im Sandbade destillirt; was zuerst übergeht, ist eine sehr verdünnte Säure; der Kochpunkt aber erhöht sich allmählig und steigt zuletzt bis zu + 200°, worauf man eine andere Vorlage anlegt, in-

dem nun eine concentrirtere Säure von 1,65 spec. Gewicht übergeht. — Dieselbe ist ein farbloses, an der Luft schwach rauchendes Liquidum. Sie kann aber noch stärker concentrirt werden, wenn man sie mit ihrem 4- bis 5fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure vermischt und destillirt. Dabei wird zwar viel Ueberchlorsäure in Sauerstoffgas und Chlorgas zersetzt, ein Theil aber geht, von Wasser befreit, über und gesteht in der Vorlage zu einer festen Masse. Sobald man sieht, dass die in die Vorlage fallenden Tropfen nicht mehr fest werden, nimmt man erstere weg und legt eine andere vor; denn die nun übergehende Säure enthält alles Wasser, welches die Schwefelsäure anfangs der Ueberchlorsäure entzogen hatte.

Die krystallisirte Masse in der Vorlage besteht aus zweierlei krystallisirten Substanzen. Die eine ist eine zusammengehäufte krystallinische Masse, und die andere bildet lange vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Die letzteren sind am flüchtigsten und, nach Serullas, am wenigsten wasserhaltig. Diese Masse schmilzt schon bei $+ 45^{\circ}$. Sie besitzt eine grosse Verwandtschaft zum Wasser; ein Tropfen, in Wasser fallen gelassen, erhitzt sich damit unter Zischen, gleich wie beim Eintauchen eines glühenden Eisens. In der Luft zerfliesst sie sehr schnell. Die liquide Säure von 1,65 spec. Gewicht zieht mit solcher Begierde die Luftfeuchtigkeit an, dass sie nach einer Woche ihr Gewicht verdoppelt haben kann.

Die Ueberchlorsäure ist nur in wasserhaltigem Zustande bekannt. Die liquide ist eine klare, farblose Flüssigkeit, von einem rein sauren Geschmack, und röthet Lackmuspapier, ohne dasselbe zu bleichen. Sie wird nicht durch das Sonnenlicht, nicht durch schweflige Säure, und nicht durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und löst Zink und Eisen mit Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Auf organische Körper wirkt sie stark oxydirend, besonders mit Hülfe von Wärme. Der Dampf der kochenden Säure, gegen Papier strömen gelassen, entzündet dasselbe. Sie ist ihren Verwandtschaften nach eine sehr starke Säure, und scheint die festeste Verbindung von Chlor und Sauerstoff zu sein.

Diese Säure bildet sich auch, wenn man die elektrische Säule, mittelst Dräthen von Platin, sich durch liquide chlorige

Säure entladen lässt, wobei sich Ueberchlorsäure an dem positiven Drathe bildet, während Chlor an der negativen Seite entweicht. Die Zersetzung geht anfangs langsam vor sich, aber später entfärbt sich die Flüssigkeit sehr bald. Eben so erhält man diese Säure, wenn liquide chlorige Säure dem unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt wird. In beiden Fällen kann die Säure durch Abdunstung concentrirt werden, wobei Chlor weggeht.

Die Salze dieser Säure werden durch Hitze zersetzt, geben viel Sauerstoffgas, und verwandeln sich in Chlormetalle. Mit brennbaren Körpern verbrennen sie oft weniger leicht, als Salpeter, weil sie schwerschmelzbar sind.

Die Zusammensetzung dieser Säure ist von der der meisten übrigen abweichend. Sie besteht aus Chlor und Sauerstoff in einem solchen Verhältniss, dass 2 Volumen des ersteren mit 7 Vol. des letzteren verbunden sind $= \overset{\cdots}{\overline{Cl}}$. In 100 Th. macht diess 38,74 Chlor und 61,26 Sauerstoff, oder auf 100 Th. Chlor 158,14 Th. Sauerstoff. Ihr Atom wiegt 1142,654, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{7}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 8,75. Ihre Salze werden im Glühen zersetzt, der Sauerstoff sowohl der Säure als der Base geht weg, und von Sauerstoffsalzen verwandeln sie sich in Haloidsalze. Mit brennbaren Körpern erhitzt, detoniren sie heftig.

2. Chlorsäure.

Die Verbindungen dieser Säure mit Salzbasen wurden von Berthollet entdeckt, welcher sie oxydirt salzsaure Salze, *Muriates oxigénés*, nannte, und man hielt sie eine Zeit lang für eine Verbindung des Salzes selbst mit Sauerstoff, ohne dass man sich von einer besonderen darin enthaltenen Säure eine Vorstellung machte. Gay-Lussac zeigte zuerst, dass sie eine eigenthümliche Säure enthalten, welche abgeschieden und im wasserhaltigen Zustande erhalten werden kann. — Zu einer Auflösung von chlorsaurem Baryt in Wasser (dessen Bereitung ich bei den Barytsalzen anführen werde) mischt man verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen, bis alle Baryterde ausgefällt ist, wobei man genau darauf achten muss, keinen Ueberschuss von Schwefelsäure zuzusetzen. Wenn dann eine Probe der filtrirten Flüssigkeit weder von Schwefelsäure, noch Barytwasser getrübt wird,

so wird sie bei einer sehr gelinden Wärme abgedampft. Man erhält dann endlich eine Flüssigkeit von der Consistenz eines Oeles, welche geruchlos ist, aber einen sehr scharfsauren Geschmack hat. Humphry Davy hat zu zeigen gesucht, dass die auf diese Weise erhaltene Chlorsäure Schwefelsäure in chemischer Verbindung enthalte, und dass im Allgemeinen Chlorsäure nicht erhalten werden könne, ohne mit dem sauren Körper, welcher zu ihrer Abscheidung von der Base gebraucht wurde, verbunden zu sein. Serullas, der hierüber Untersuchungen angestellt hat, behauptet, dass sich Davy geirrt habe, und dass die so erhaltene Chlorsäure, wenn man keinen Ueberschuss von Schwefelsäure hinzugefügt habe, von dieser Säure frei sei.

Die Chlorsäure kann ausserdem aus chlorsaurem Kali vermittelst Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt werden, ganz auf dieselbe Art, wie bei der Ueberchlorsäure angegeben wurde. Da die Chlorsäure von der überflüssigen Kieselfluorwasserstoffsäure nicht wie bei jener Säure befreit werden kann, weil sie durch zu starke Concentration zersetzt wird, so hat man die saure Flüssigkeit mit fein zertheilter Kieselerde zu vermischen und auf einer Stelle verdunsten zu lassen, deren Temperatur nicht über + 30° geht, so lange, bis sie nicht weiter concentrirt wird; am besten aber geschieht diess über Schwefelsäure im Vacuum, worin sich zugleich etwas kaustisches Kali befindet zur Absorption des, während der Concentration sich entwickelnden Fluorkieselgases. Nachdem sie eine dünne Syrups-Consistenz erlangt hat, wird sie von der überschüssig zugesetzten Kieselerde abgegossen. Diese kann mit Wasser abgewaschen und das saure Waschwasser von Neuem im Vacuum concentrirt werden.

In diesem Zustand ist die Chlorsäure eine farblose, scharf sauer schmeckende Flüssigkeit, von schwachem etwas erstickenden Geruch, nicht unähnlich dem von chloriger Säure. Beim Verdunsten bei + 40° breitet sich dieser Geruch im ganzen Zimmer aus. Von einer höheren Temperatur wird sie zersetzt, und versucht man, dieselbe durch Destillation zu concentriren, so bekommt man zuerst Wasser, dann entweicht ein Gemenge von Chlorgas und Sauerstoffgas, und zuletzt destillirt Ueberchlorsäure über, die auf diese Weise leicht bereitet werden kann. Die Chlorsäure röthet das

Lackmuspapier, bleicht es aber nach einer Weile, und war die Säure sehr concentrirt, so geschieht es leicht, dass sich das Papier damit entzündet. Zink und Eisen löst sie unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Aber von Chlorwasserstoffsäure wird sie zersetzt und verwandelt sich damit in Chlor; eben so wird sie zersetzt von schwefliger Säure, phosphoriger Säure, von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas, und anderen brennbaren Körpern, welche sich auf ihre Kosten oxydiren. Verschiedene Körper, welche im Dunkeln nicht darauf wirken, zersetzen dieselbe im Sonnenlichte.

Die Chlorsäure besteht aus 2 Volumen Chlorgas und 5 Volumen Sauerstoffgas, oder aus 1 Volumen des ersteren und aus $2\frac{1}{2}$ des letzteren, und ist also ihrer Zusammensetzung nach der Unterschwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure proportional. 100 Th. Chlor nehmen darin 112,969 Th. Sauerstoff auf, und in 100 Theilen besteht die Säure aus 46,955 Chlor und 53,045 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts, oder 10,609. Ihr Atom wird durch $\dddot{\text{Cl}}$ repräsentirt und wiegt 942,652.

Die Salze der Chlorsäure entwickeln Sauerstoffgas, wenn sie geglüht werden, und hinterlassen Chlormetalle. Die schmelzbaren unter ihnen, z. B. das Kalisalz, detoniren, mit brennbaren Körpern vermengt, mit äusserster Heftigkeit, und können damit durch einen harten Schlag oder durch Reiben entzündet werden.

3. Chlorige Säure.

Diese Säure wurde ungefähr zu gleicher Zeit, im Jahre 1814, von Humphry Davy in London und von Stadion in Wien entdeckt. Sie war indessen schon lange zuvor von Chenevix beobachtet worden, welcher fand, dass, wenn chlorsaures Kali mit Schwefelsäure destillirt wurde, ein gelbes Gas und einige gelbe Tropfen einer Flüssigkeit übergingen, welche er aber nicht untersuchen konnte, weil die Operation jedesmal mit einer, den Apparat zertrümmernden Explosion endigte. Diese Säure ist es, welche in den gewöhnlichen Bleichsalzen von Natron und Kalk enthalten, und die Ursache ihrer bleichenden Eigenschaften ist.

Man erhält diese Säure nach Stadion's Vorschrift auf folgende

folgende Art: 1 Theil geschmolzenes chlorsaures Kali wird in grossen Stücken mit $3\frac{1}{2}$ bis 4 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte vermischt, und auf die Weise destillirt, wie ich oben bei der Ueberchlorsäure anführte; das sich hierbei entwickelnde gelbe Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Man kann sie auch erhalten, wenn chlorsaures Kali unter gleichen Vorsichtsmaassregeln durch Salpetersäure zersetzt wird. Nach Gay-Lussac bildet sich diese Säure, wenn man die Schwefelsäure mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt und mit dem chlorsauren Kali zu einem Teig macht, den man im Wasserbade destillirt.

Das Chlorigsäuregas hat eine tiefer gelbe Farbe, als Chlor. Es hat einen eigenthümlichen, unangenehmen, von dem des Chlors bestimmt verschiedenen Geruch, und bringt nicht in gleichem Grade, wie Chlor, Symptome von Schnupfen und Catarrh hervor. Sein spec. Gewicht ist 2,7. Im Dunkeln lässt es sich sehr gut aufbewahren; aber dem Tageslicht ausgesetzt, und noch mehr, wenn es unmittelbar von den Sonnenstrahlen getroffen wird, verändert es allmählig seinen Umfang, wird blässer an Farbe, und verwandelt sich in ein Gemenge von Sauerstoffgas und Chlorgas, welches vom Quecksilber allmählig absorbirt wird, während sich dessen Oberfläche mit einer schmuzigen Haut von Chlorquecksilber und chlorsaurem Quecksilberoxydul bedeckt. Bei einer Temperatur von $+95^0$ bis 100^0 trennen sich die Bestandtheile des Gases in einem Augenblicke mit Feuererscheinung und einer Explosion von einander, welche leicht die Gefässe zerschlägt. Aus diesem Grunde muss man mit sehr vieler Vorsicht mit diesem Körper umgehen. Der elektrische Funke bringt dieselbe Wirkung hervor; und diese Zersetzung hat selbst schon bei heftigem Schütteln mit Quecksilber stattgefunden. Auch in Berührung mit Schwefel und Phosphor wird es zu explodiren veranlasst. Diese Erscheinung gehört zu derjenigen Klasse, welcher ich schon beim Chlorstickstoff und beim Wasserstoffsuperoxyd erwähnte. Ein in das Gas gebrachtes, getrocknetes Lackmuspapier wird nicht verändert, ein feuchtes wird gebleicht, ohne geröthet zu werden.

Bei einem höheren Drucke kann die chlorige Säure, nach Faraday's Versuchen, in liquider Form erhalten werden. Man vermischt chlorsaures Kali und Schwefelsäure in einer

solchen Vorrichtung, wie sie beim Cyan angeführt ist, und lässt das Salz und die Säure 24 Stunden lang auf einander wirken, worauf man das Gemenge in einem Wasserbade von + 38° erwärmt, während das leere Ende des Apparates bis — 18° abgekühlt ist; hierbei destillirt die chlorige Säure langsam als eine gelbe Flüssigkeit über. Ueberlässt man dann den Apparat sich selbst, und erlangen die beiden Enden eine gleiche Temperatur, so geht die Säure zur Salzmasse zurück, welche durch diese Absorption eine dunklere Farbe annimmt, als die Säure für sich hat.

Wasser absorbirt sein 7faches Volumen Chlorigsäuregas. Am leichtesten erhält man diese Auflösung, wenn man eine Lösung von chlorigsaurem Kalk mit aufgelöster Oxalsäure oder auch Schwefelsäure niederschlägt. Die Auflösung ist hochgelb, riecht nach chloriger Säure, und hat einen eigenen scharfen Geschmack, welcher kein saurer ist. Sie bleicht das Lackmuspapier. An der Luft stösst sie Dämpfe aus, welche ebenfalls bleichend sind. Wird ein Tropfen wässriger chloriger Säure in eine grössere Menge Lackmustinktur getropft, so wird die blaue Farbe zerstört und in eine gelbe umgewandelt. Setzt man mehr Lackmustinktur zu, so wird sie roth, erlangt aber durch Zusatz von Alkali ihre blaue Farbe nicht wieder. Wird wässrige chlorige Säure mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so wird das Gemenge unklar, und es bildet sich allmählig ein Niederschlag, der immer mehr zunimmt. Setzt man die wässrige Säure der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so verliert sie in wenigen Stunden ihre Farbe, nimmt den Geruch von Chlor an, und giebt auf die Art, wie ich anführte, Ueberchlorsäure, wenn sie durch Abdampfen concentrirt wird. Im Tageslicht sind zu dieser Veränderung mehrere Wochen erforderlich, und im Dunkeln erhält sich die Flüssigkeit unverändert.

Versucht man, unmittelbar chlorige Säure mit einer Salzbasis, z. B. mit Kali, zu verbinden, so wird sie, gleich der salpetrigen Säure, theilweise zersetzt, und man erhält ein Gemenge von chlorigsaurem Kali mit chlorsaurem Kali und Chlorkalium. Dieser Umstand hat mehrere Chemiker veranlasst, sie als ein Oxyd zu betrachten, welches sich nicht mit Salzbasen zu verbinden vermag, und diese nennen sie

desshalb Chloroxyd; aber wenn sie im Entstehungszustand in Berührung mit einer Salzbasis kommt, so verbindet sie sich damit und bildet chlorigsaure Salze, welche sich auszeichnen durch einen eigenen, scharfen, dem der Säure deutlich ähnlichen Geschmack (so wie diess mit den schwefligsauren und phosphorigsauren Salzen der Fall ist), und durch die Eigenschaft, Farben organischen Ursprungs zu zerstören und zu bleichen, welches mit den Salzen der höheren Chlorsäuren durchaus nicht geschieht.

Nach Stadion's Versuchen besteht die chlorige Säure aus 2 Volumen Chlor und 3 Vol. Sauerstoff, von 5 zu 3 Vol., oder zu dem Vol. des Sauerstoffgases condensirt, was auch mit dem specifischen Gewichte des chlorigsauren Gases übereinstimmt. Wenn sich das Gas von selbst zersetzt, so dehnt es sich um $\frac{2}{5}$ seines Volumens, oder gleich mit dem Vol. des Chlors aus, welches es enthält. 100 Volumen chlorige Säure werden von $266\frac{2}{3}$ Vol. Wasserstoffgas gerade zu Chlorwasserstoffsäure und Wasser zersetzt.

Nach Davy's und Gay-Lussac's Versuchen besteht dieses Gas aus 1 Vol. Chlorgas und 2 Vol. Sauerstoffgas. Da man einerseits die Angabe der grössten Meister nicht in Zweifel ziehen darf, und auf der andern Seite doch die Versuche von Stadion so vielfach abgeändert sind, dass auch seine Resultate zuverlässig zu sein scheinen, so bleibt, zur Erklärung dieser Widersprüche, kein anderer Ausweg, als die Annahme, dass vielleicht bei dem Chlor ein analoges Verhalten wie bei dem Stickstoff stattfinde, dass es nämlich eine Verbindung von Chlorsäure mit chloriger Säure gebe, in den Eigenschaften der letzteren sehr ähnlich, und dass diese Verbindung sowohl von Davy erhalten worden sei, indem er sich zur Zersetzung des Kalisalzes der concentrirten Salpetersäure bediente, als auch von Gay-Lussac, der dazu eine etwas verdünnte Schwefelsäure nahm, während Stadion, der geschmolzenes chlorsaures Kali durch concentrirte Schwefelsäure zersetzte, die chlorige Säure allein erhalten habe. — Dieser Hypothese gemäss nehmen, nach den Angaben von Stadion, 100 Th. Chlor 67,771 Th. Sauerstoff auf, um chlorige Säure zu bilden, oder 100 Th. derselben bestehen aus 59,605 Chlor und 40,395 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, näm-

lich 13,465. Ihr Atom wird durch $\overset{\cdots}{Cl}$ ausgedrückt und wiegt 742,652.

4. Chloroxyd.

Das Chloroxyd ist eine eigenthümliche Gasart, welche im Jahre 1811 von Humphry Davy entdeckt wurde. Er nannte es anfangs Euchlorine, aus dem Grunde, weil es eine tiefere Farbe als das Chlorgas hat.

Diese Gasart wird erhalten, wenn chlorsaures Kali in einer Retorte mit einem Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Chlorwasserstoffsäure und Wasser bis zu ungefähr dem doppelten Volumen der Salzmasse übergossen und das Gemenge sehr vorsichtig im Wasserbade bei einer Temperatur von + 25° erwärmt wird. Dabei entwickelt sich ein Gas, das man über Quecksilber auffängt, womit man dasselbe umschüttelt, um es vom mitfolgenden Chlorgas zu befreien.

Es hat einen eigenthümlichen erstickenden Geruch, welcher einigermaassen dem des Chlors, vermengt mit dem von gebranntem Zucker, gleicht. Sein spec. Gewicht ist nach Davy's Berechnung 2,417. Nach einer anderen wahrscheinlicheren Rechnung muss es aber 3,02 sein. Es wirkt im trockenen oder wasserfreien Zustande auf getrocknetes Lackmuspapier, welches davon zuerst geröthet und dann gebleicht wird. Bei einer Temperatur zwischen + 34° und + 40° trennen sich seine Bestandtheile mit Explosion und Entwickelung von Feuer. Es ist desshalb äusserst gefährlich, und noch gefährlicher als bei der chlorigen Säure, mit diesem Gase zu arbeiten. Bei Davy's Versuchen damit, explodirte das Gefäss durch die Wärme der Hand. Man muss daher bei allen Versuchen durch Glasmasken und Handschuhe geschützt sein. Bei dieser Zersetzung dehnt sich das Gas um $\frac{1}{5}$ seines Volumens aus, und besteht dann aus einem Gemenge von 2 Th. Chlorgas und 1 Th. Sauerstoffgas. Im Chloroxydgase sind folglich die Bestandtheile nur mit dem halben Volumen des Sauerstoffgases condensirt, so dass aus 3 Volumen $2\frac{1}{2}$ oder aus 6 Vol. 5 werden, was ein ganz ungewöhnliches Condensations-Verhältniss ist. Allein es ist wahrscheinlich, dass bei Davy's Analyse schon ein Antheil Gas zersetzt, und dass die wirkliche Verdichtung des unzersetzten Theiles von

3 zu 2 gewesen sei; denn das Gas verbrennt genau sein doppeltes Volumen Wasserstoffgas und giebt dabei Chlorwasserstoffsäure und Wasser. Mit Chlorwasserstoffsäuregas wird es bei einer höheren Temperatur Chlorgas und Wasser bilden. In Berührung mit Phosphor explodirt es, unter Bildung von Phosphorsäure und Chlorphosphor. Andere Körper wirken nicht eher darauf, als bis die Temperatur so hoch wird, dass es sich von selbst zersetzt. Wasser nimmt 8- bis 10mal sein Volumen davon auf, das Wasser wird davon gelb, und bekommt einen scharfen, fast säuerlichen Geschmack.

Es besteht, wie angeführt wurde, aus 2 Volumen Chlor und 1 Volumen Sauerstoff, und dem Gewichte nach aus 100 Th. Chlor und 22,589 Th. Sauerstoff, oder, in 100 Th., aus 81,573 Chlor und 18,427 Sauerstoff.

In Betreff der Existenz dieses Oxyds herrscht noch einige Unsicherheit, wozu schon gleich anfangs das von Davy angegebene Verhältniss mit seinem spec. Gewicht und seine Volumen-Vergrösserung nach seiner Explosion durch Erhitzen Veranlassung gab. Zwar haben Gay-Lussac und Soubeiran, indem sie Davy's Versuche wiederholten, in Beziehung auf die Zusammensetzung des Gases ganz dasselbe Resultat erhalten, wie dieser, allein Soubeiran glaubt, aus seinen Versuchen folgern zu können, dass dieses Gas eigentlich nur ein Gemenge des vorhergehenden mit Chlorgas sei. Er fand nämlich, dass, wenn er das Chloroxydgas mit einer geringeren Menge Wassers in Berührung liess, nur ein Theil des Gases absorbirt wurde, und der unabsorbirte Theil Chlorgas war. Als der vom Wasser aufgenommene Theil des Gases durch Wärme ausgetrieben wurde, so ergab es sich, dass dieses nun ein sauerstoffreicheres Gas war, und umgekehrt, dass, wenn das Gas mit einem Gemenge von Wasser und Quecksilberchlorür geschüttelt wurde, letzteres sich mit Chlor verband und sich in Chlorid verwandelte. Das übrig bleibende Gas aber war ein höherer Oxydationsgrad, in welchem er 1 Volumen Chlorgas mit 2 Volumen Sauerstoffgas verbunden fand, das heisst, es hatte dieselbe Zusammensetzung, welche Davy und Gay-Lussac für dasjenige Gas fanden, welches wir chlorige Säure genannt haben. Diese Versuche sind indessen nicht ganz entscheidend, da sowohl Wasser, als Salze und ihre Basen die Zusammen-

setzung nicht saurer Oxyde auf eine solche Weise verändern können, dass ein mit grösseren Affinitäten begabter Körper davon abgeschieden wird. Wir haben gesehen, dass Stickoxydgas von Kalilösung in Stickoxydulgas und salpetrige Säure, und dass die wässrige chlorige Säure selbst in Chlor und Ueberchlorsäure verwandelt wird.

In Betreff der Oxydationsstufen des Chlors bleiben also noch einige wichtige Fragen zu beantworten übrig, nämlich: wie ist die Säure in den chlorigsauren Salzen zusammengesetzt? Ist diese Säure und das Gas, welches von Schwefelsäure aus chlorsaurem Kali entwickelt wird, ein und derselbe, oder sind sie verschiedene Oxydationsgrade vom Chlor? Ist das Chloroxyd eine wirkliche Oxydationsstufe, oder nur ein Gemenge von Chlor mit einer höheren Stufe, die aus 1 Vol. Chlor und 2 Vol. Sauerstoff besteht?

Wenn die Reihe der Oxydationsstufen des Chlors wirklich eine solche ist, wie wir sie hier aufgestellt haben, so findet dabei der merkwürdige Umstand statt, dass sich 2 Atome Chlor nur in der Progression der ungeraden Zahlen 1, 3, 5, 7 mit den Sauerstoff-Atomen verbinden.

V. Bromsäure.

Wird Brom mit starken Salzbasen in Berührung gebracht, so veranlasst es eine ganz analoge Zersetzung wie das Chlor, das heisst, es bildet sich ein bromsaures Oxyd und ein Brommetall. Zur Abscheidung der Bromsäure verfährt man gerade so, wie bei der Abscheidung der Chlorsäure. Nach Balard, welcher die Bromsäure zuerst darstellte, zersetzt man bromsauren Baryt durch Schwefelsäure. Durch gelinde Verdunstung concentrirt man die so erhaltene, verdünnte Säure bis zur Syrups-Consistenz. Versucht man, sie noch weiter zu concentriren, so zersetzt sich ein Theil in Sauerstoff und Brom, während ein anderer unzersetzt verflüchtigt wird.

Die concentrirte Säure besitzt einen reinen, sauren, nicht kaustischen Geschmack und kaum Geruch. Im ersten Augenblick röthet sie das Lackmuspapier, und nachher bleicht sie es. Von schwefliger und phosphoriger Säure, so wie von allen Wasserstoffsäuren, wird sie zersetzt in der Art,

dass das Brom frei wird. Selbst die concentrirte Schwefelsäure, wenn man sie damit vermischt, veranlasst durch Wasserentziehung eine theilweise Zersetzung in Brom und Sauerstoffgas. Ob die so dargestellte Bromsäure mit Schwefelsäure chemisch verbunden gewesen sei, oder nicht, hat Balard nicht untersucht.

Nach demselben besteht die Bromsäure aus 2 Volumen Bromgas und 5 Vol. Sauerstoffgas, was dem Gewicht nach beträgt 66,177 Th. Brom und 33,823 Sauerstoff*). Ihr Atom wiegt 147,83 und wird durch $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{B}}$ vorgestellt. Ihre Sättigungscapacität ist 6,764 oder $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. — Gleich den chlorsauren Salzen werden auch die bromsauren durch Glühhitze zersetzt, und unter Entwickelung von Sauerstoffgas, in Brommetalle verwandelt.

VI. Jodsäure.

Diese Säure ist von Davy entdeckt worden. Sie bildet sich auf dieselbe Weise, wie die Chlor- und Bromsäure, durch Einwirkung von Jod auf Salzbasen, und ist aus diesen Verbindungen abscheidbar. Da aber Davy aus weiter unten anzuführenden Gründen annahm, dass sie durch Zersetzung jodsaurer Salze mit Schwefelsäure nicht rein erhalten werden könne, so stellte er sie auf folgende Art dar: Chloroxydgas, durch Chlorcalcium vorher getrocknet, wurde in ein Gefäss geleitet, worin sich Jod befand, welches das Gas verschluckte und damit eine flüssige, gelbe Verbindung erzeugte. Auf 4 Th. Jod ist die Quantität Chloroxydgas erforderlich, welche aus 10 Th. chlorsaurem Kali mit 40 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,105 spec. Gew. entwickelt wird. Das entstandene Liquidum, welches aus Jodsäure und Clorjod bestand, wurde gelinde erwärmt, wodurch letzteres wegging und die Jodsäure als eine weisse Masse zurückblieb.

Späterhin hat man andere Wege zur Darstellung dieser Säure aufgefunden. Connel hat gezeigt, dass sie durch Einwirkung von höchst concentrirter Salpetersäure auf Jod gebildet werden kann. Erstere muss zuvor durch Kochen von aller salpetriger Säure befreit werden, da diese die Ei-

*) Balard giebt 65,3 Brom und 34,7 Sauerstoff an.

genschaft hat, sich auf Kosten der Jodsäure höher zu oxydiren. Man vermischt in dieser Absicht in einer Retorte mit 1 Th. Jod. 5 Th. Salpetersäure von 1,52, und destillirt letztere im Wasserbade ab. Es entwickelt sich Stickoxydgas und die überschüssige Salpetersäure destillirt in die Vorlage über, in Begleitung von etwas verflüchtigtem Jod. 4 Th. Jod geben 5½ Th. wasserhaltige Jodsäure. Gewöhnlich hat sie einen Stich in's Röthliche von etwas nicht oxydirtem Jod, was aber entweder durch eine erneuerte Behandlung mit Salpetersäure, oder durch Auflösen in Wasser und Krystallisiren weggenommen werden kann.

Serullas bereitete die Jodsäure aus 2 Th. jodsaurem Natron und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, die mit 10 Th. Wasser vermischt ist, indem er das Gemisch 15 Minuten lang kochen und darauf bei $+ 24^{0}$ abdunsten liess. Die Jodsäure setzt sich dabei in Gestalt einer weissen Salzmasse ab, während zweifach schwefelsaures Natron in der Mutterlauge bleibt. Die Säure wird abgesondert, von der Mutterlauge befreit und umkrystallisirt.

Liebig bereitet diese Säure auf folgende Weise: Jod wird mit seinem 8fachen Gewichte Wassers übergossen und in dasselbe so lange Chlorgas geleitet, bis alles Jod zu einer braungelben Flüssigkeit aufgelöst ist. Dieselbe wird nun mit kohlensaurem Natron versetzt, wobei zuletzt Jod niederfällt. Sobald diess aufhört, setzt man kein Alkali mehr hinzu. Das gefällte Jod kann man von Neuem mit Chlor behandeln und mit kohlensaurem Natron sättigen. Der Vorgang hierbei ist folgender: das Jod verbindet sich mit Chlor und löst sich auf; da aber nicht so viel aufgenommen wird, als 5 Atomen Chlor auf 1 At. Jod entspricht, so wird nicht Sauerstoff genug frei, um den ganzen Jodgehalt in Jodsäure zu verwandeln, wenn das Gemisch mit einer Salzbasis in Berührung kommt, mit deren Radikal sich das Chlor verbindet, indem es den Sauerstoff daraus abscheidet, der vom Jod aufgenommen wird. Darum fällt das überschüssige Jod beim Zusatz von Natron nieder. Die Lösung enthält ein Gemenge von Chlornatrium und jodsaurem Natron. Sie wird nun mit einer Lösung von Chlorbarium vermischt, wodurch jodsaure Baryterde niederfällt und sich in der Flüssigkeit noch mehr Chlornatrium bildet. Die jodsaure Baryterde ist im Wasser

so wenig löslich, dass sie sich abscheidet und mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann. 9 Theile trockene jodsaure Baryterde werden hierauf mit einem Gemische von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 10 bis 12 Th. Wassers eine halbe Stunde lang gekocht, wobei sich die Schwefelsäure mit der Baryterde verbindet und die Jodsäure in der Flüssigkeit auflöst. Diese Lösung wird abfiltrirt und im Wasserbade bis zur dünnen Syrupsconsistenz abgedampft. Indem man sie einige Tage lang an der Luft stehen lässt, krystallisirt daraus die Jodsäure in schönen, grossen, durchsichtigen sechsseitigen Tafeln. Die davon abgegossene Mutterlauge, nachdem man sie ferner langsam verdunstet hat, giebt noch bis zum letzten Tropfen Krystalle, die aber weniger regelmässig und mehr verworren zu sein pflegen. Wird die saure Lösung in der Wärme abgedampft, so gesteht sie beim Erkalten zu einer Masse. Will man sie dann regelmässig krystallisirt haben, so muss sie wieder aufgelöst, und mit der Vorsicht, sie nicht zu weit verdunsten zu lassen, concentrirt werden.

Die erhaltenen Krystalle sind wasserhaltige Jodsäure. Ob sie in der Wärme Wasser verlieren, ist nicht untersucht. Die in der Wärme eingetrocknete Säure kann durch stärkeres Erhitzen nicht sublimirt werden. Sie schmilzt, geräth in's Kochen und zersetzt sich in Sauerstoffgas und Joddampf. War sie rein, so hinterlässt sie dabei keinen Rückstand.

Die Jodsäure ist im Wasser sehr leicht löslich; auch zerfliesst sie in feuchter Luft, in trockener bleibt sie unverändert. Ihre Lösung röthet zuerst und bleicht dann das Lackmuspapier, verwandelt überhaupt die meisten Pflanzenfarben in Blassgelb. Sie oxydirt alle Metalle, mit welchen man diess versucht hat, nur Gold und Platin ausgenommen. Ihre concentrirte Auflösung hat einen schwachen, etwas jodartigen Geruch, den man besonders über der Mündung einer mit dieser Säure gefüllten Flasche bemerkt.

In trockener Form mit brennbaren Körpern, z. B. Kohle, Schwefel, Harz, Zucker etc., gemengt und erhitzt, detonirt sie damit.

Ueber das Verhalten der Jodsäure zu andern Säuren sind die Angaben nicht übereinstimmend gewesen. Nach Davy besitzt sie eine so grosse Neigung, sich mit andern

Säuren zu verbinden, dass man sie durch Zersetzung eines jodsauren Salzes mit einer anderen Säure nicht rein erhalten soll. Serullas dagegen erklärt, wenigstens in Beziehung auf die Schwefelsäure, diese Angaben Davy's für einen Irrthum, der sich darauf gründe, dass concentrirte Auflösungen anderer Säuren, in eine concentrirte Lösung von Jodsäure getropft, die letztere daraus verdrängen und einen körnigen Niederschlag von Jodsäure veranlassen. Indessen, da im Allgemeinen Humphry Davy's Angaben grosses Vertrauen verdienen, und da er bei den angeblich von ihm hervorgebrachten Verbindungen von Jodsäure mit anderen Säuren Eigenschaften gefunden hat, welche der reinen Jodsäure nicht zukommen, so halte ich Davy's Angaben durch die anderen Erfahrungen für noch nicht widerlegt, und führe sie darum hier noch in der Kürze an:

Tropft man concentrirte Schwefelsäure in eine warme concentrirte Auflösung von Jodsäure, so fällt ein weisser Körper zu Boden, der aus Schwefelsäure und Jodsäure besteht. Wird die Flüssigkeit hierauf erhitzt, so schmilzt die Verbindung und krystallisirt nachher beim Erkalten in blassgelben Krystallen. Nimmt man diese Krystalle heraus und erhitzt sie für sich allein, so schmelzen sie sehr leicht und sublimiren, ohne zerlegt zu werden, ungeachtet dazu eben so viel Hitze erfordert wird, als zur Zersetzung der Jodsäure selbst. Wenn man sie indessen einer allzu strengen Hitze aussetzt, so erleiden sie eine theilweise Zersetzung, und entwickeln ein Gemisch von Jodgas und Sauerstoffgas; wasserhaltige Schwefelsäure aber bleibt zurück.

Mit Salpetersäure, die in eine warme concentrirte Auflösung von Jodsäure gegossen wird, vereinigt sich die letztere und schiesst beim Erkalten in farblosen rhomboëdrischen Tafeln an. Diese Doppelsäure enthält Wasser; wenn daher die Krystalle erhitzt werden, sublimiren sie sich nur zum Theil, der Rückstand wird zerlegt und giebt Jod, Sauerstoff und wasserhaltige Salpetersäure.

Mit der Phosphorsäure giebt sie eine feste, gelbe, krystallinische, wasserhaltige Verbindung, welche unverändert sublimirt werden kann. Von der flüssigen phosphorigen Säure wird die Jodsäure aufgelöst; beim Erwärmen der Auflösung

schlägt sich aber Jod nieder, und es wird eine Verbindung von Jodsäure und Phosphorsäure gebildet.

Mit Borsäure giebt sie eine leichtlösliche Verbindung, die nicht krystallisirbar ist, nach der Abdunstung zur Trockenheit eine weisse Farbe hat, und zu ihrer Zersetzung eine höhere Temperatur, als die Jodsäure allein, erfordert.

Wenn die Jodsäure in Pflanzensäuren aufgelöst wird, fangen diese nach einer Weile an durch sie zerlegt zu werden, indem Kohlensäuregas mit Brausen entweicht und Jod gefällt wird.

Die Jodsäure besteht aus 2 Volumen Jodgas und 5 Volumen Sauerstoffgas, oder dem Gewicht nach in hundert Theilen aus 75,96 Th. Jod und 24,04 Th. Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt oder 4,8. Ihr Atom wird durch $\overset{\because\cdot\cdot}{\text{I}\!\!\!-}$ ausgedrückt und wiegt 2079,5. Ihre Salze liefern beim Glühen Sauerstoffgas und verwandeln sich in Jodmetalle.

Nach der Angabe von Sementini soll man eine jodige Säure erhalten durch Destillation eines innigen Gemenges von Jod und chlorsaurem Kali. Die übergehende, dunkelgelbe Flüssigkeit, die angebliche jodige Säure, ist aber, wie Wöhler gezeigt hat, nichts Anderes als das schon oben beschriebene Chlorjod, welches in diesem Falle dadurch entsteht, dass sich ein Theil des Jods auf Kosten der Chlorsäure in Jodsäure verwandelt, die mit Kali verbunden in der Retorte bleibt. Später gab Sementini an, dass, wenn ein Gemenge von Jodgas und Sauerstoffgas durch ein schwachglühendes Rohr getrieben werde, sich beide zu einer gelben, weichen, durchsichtigen Substanz vereinigen, die er Jodoxyd nennt. Durch Erhitzen in Sauerstoffgas, soll sie dasselbe absorbiren und sich in liquide jodige Säure verwandeln. Neuerlich äussert jedoch derselbe, dass zwar auf diese Weise zuweilen jodige Säure erhalten werde, dass aber die so gebildete Substanz gewöhnlich Jodoxyd sei. Zur Darstellung desselben giebt er noch eine andere Methode an, darin bestehend, dass man wasserfreies Bariumsuperoxyd (dessen schon beim Wasserstoffsuperoxyd Erwähnung geschah) mit Jod vermischt und in einer Retorte destillirt. Hierbei geht zuerst etwas Jod über, und dann kommt ein gelbes Gas, welches sich zu einem bernsteingelben, dickflüssigen Liqui-

dum condensirt, welches zum Abfliessen aus dem Retortenhals zuweilen erwärmt werden muss. Selbst mit wasserfreier Baryterde und Jod soll dieselbe Verbindung erhalten werden.

Das Jodoxyd lässt sich nicht mit Jod vermischen; in Alkohol und Wasser ist es mit gelber Farbe löslich. Sowohl Phosphor, als Kalium, damit in Berührung gebracht, entzünden sich damit. Nach Sementini soll sich aus diesem Jodoxyd und Sauerstoffgas unmittelbar jodige Säure bilden lassen. — Diese Angaben bedürfen noch einer näheren Prüfung.

In dem Abschnitt von den Salzen werde ich noch ein von Mitscherlich entdecktes Salz anführen, welches derselbe jodigsaures Natron genannt hat, welches aber, im Fall es nicht eher ein Doppelsalz von jodsaurem Natron und Jodnatrium ist, aus denen es sich unmittelbar zusammensetzen, und in die es sich auch wieder zerlegen lässt, eine Verbindung von Jod mit weniger Sauerstoff enthält, als wie der angenommenen Zusammensetzung der chlorigen Säure, nämlich 2 At. Radikal und 3 At. Sauerstoff, entspricht, und welches aus 2 Atomen Jod und 2 Atomen Sauerstoff bestehen würde, $= \ddot{I}$.

VII. Säuren und Oxyd des Kohlenstoffs.

1. Kohlensäure.

Die Kohlensäure ist sowohl in freiem, gasförmigen, als auch in gebundenem Zustand in der Natur sehr verbreitet. Von den Vulkanen wird sie in grosser Menge erzeugt, und selbst nach Jahrtausenden nach dem Verlöschen derselben fährt sie fort, sich in solchen Gegenden aus Spalten zu entbinden. Auch sind die meisten Quellwasser, die in diesen Gegenden entspringen, sowie überhaupt alles in der Tiefe angesammelte Wasser, wo diese Säure durch die Spalten der Berge hervordringen kann, mit derselben imprägnirt. In gebundenem Zustande ist sie ein sehr häufiger Bestandtheil unsrer Erde, namentlich in Verbindung mit Kalkerde, welche damit die Gebirge von Urkalkstein, von Uebergangskalk, von Kreide, und die verschiedenen Lager des tertiären Kalksteins überhaupt ausmacht.

Bei gewöhnlichen Temperatur- und Druck-Graden kann

die Kohlensäure nicht in flüssiger oder fester Gestalt dargestellt werden, sondern erhält sich stets gasförmig. Da sie auch ein Produkt des Athmens der Thiere und der meisten Verbrennungen in der Luft ist, so macht dieses Gas auch einen Bestandtheil der Atmosphäre aus, wie schon oben erwähnt wurde.

Bei einem Drucke von 36 Atmosphären und bei 0° Temperatur kann sie, nach Faraday's Versuchen, zu einem farblosen Liquidum condensirt werden. Um liquide Kohlensäure zu erhalten, muss man sich sehr starker Röhren bedienen, welche so gebogen werden, dass man zuerst kohlensaures Ammoniak und dann concentrirte Schwefelsäure so einbringen kann, dass sie anfangs nicht mit einander in Berührung kommen. Hierauf wird das noch offene Ende der Röhre zugeschmolzen, und nachdem es erkaltet ist, dreht man die Röhre so, dass die Säure auf das Salz hinunterfliesst. Wenn die Einwirkung aufgehört hat, so wird das zuletzt zugeschmolzene Ende künstlich abgekühlt, und die Kohlensäure destillirt nun in dasselbe über. Sie gehört zu den am schwersten coërcibeln Gasen, erfordert die grösste Vorsicht, und zertrümmert meistens die Röhren. Versucht man, eine Röhre, worin sie condensirt ist, abzubrechen, so zerspringt sie mit Explosion in tausend Stücke. — Nach Neumann soll das Kohlensäuregas bei einem etwas geringeren Druck condensirbar sein, wenn Wasser gegenwärtig ist.

Vermittelst einer Druckpumpe, womit man einen Druck von wenigstens 36 Atmosphären hervorbringen kann, lässt sich in hinlänglich starken Gefässen und bei 0° Temperatur, die Kohlensäure in jeder beliebigen Menge in liquider Form darstellen. Durch künstliche Kälte hat man diese Säure noch nicht in feste Form versetzen können. — Die liquide Säure ist farblos, klar, sehr dünn und leicht fliessend; sie bricht das Licht weniger als Wasser.

Um gasförmige Kohlensäure zu erhalten, zersetzt man kohlensaure Kalkerde vermittelst verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure. Die erstere Methode ist die wohlfeilste; da aber die entstehende schwefelsaure Kalkerde unlöslich ist, so ist ein, weiter unten beschriebener, besonderer Apparat zum Umrühren des Gemisches erforderlich. Die Anwendung der Salpetersäure ist viel bequemer; man bedient sich dazu des-

selben Apparats, wie zur Entwickelung des Wasserstoffgases. In die Flasche bringt man kohlensauren Kalk in Stücken (Marmor- oder Kreide-Stücke), giesst Wasser darauf, und fügt alsdann nach und nach die Salpetersäure hinzu, so oft sich jedesmal die Gasentwickelung zu vermindern anfängt. Auch kann man verdünnte Chlorwasserstoffsäure anwenden. Die Salpetersäure muss zuvor durch Kochen von salpetriger Säure befreit gewesen sein, welche sonst das Kohlensäuregas verunreinigen würde. Eine ähnliche Verunreinigung entsteht bei Anwendung einer zu concentrirten Chlorwasserstoffsäure. Kreide und überhaupt die secundären Kalksteinarten liefern stets ein Kohlensäuregas, welches einen fremden Geruch besitzt. Nur aus Urkalk und Marmor ist man sicher, ein völlig reines Gas zu bekommen.

Da das Kohlensäuregas in Wasser löslich ist, so muss es, wenn man nichts daran verlieren will, über Quecksilber aufgefangen werden. Da sich inzwischen das Wasser, worüber man das Gas auffängt, bald mit demselben gesättigt hat, so lässt es sich alsdann eben so gut, als über Quecksilber, über solchem Wasser aufsammeln.

Das Kohlensäuregas ist farblos; es ist beträchtlich schwerer, als die atmosphärische Luft; sein specifisches Gewicht beträgt nach meiner und Dulong's Wägung 1,524, nach de Saussure's 1,5269, und nach Biot's 1,51961. Seine absolute Strahlenbrechung ist = 0,000899573, und die relative = 1,00476. Seine specifische Wärme beträgt 1,2583; mit einem gleichen Gewichte Luft verglichen: 0,828, und mit gleichem Gewichte Wasser: 0,221.

Das kohlensaure Gas hat einen säuerlichen Geruch, gerade wie gährendes Bier, aus welchem es sich in grosser Menge entwickelt, einen säuerlichen und etwas zusammenziehenden Geschmack, und röthet die blaue Farbe des Lackmus; doch verschwindet diese Röthe wieder, so wie das Gas verfliegt. Es verlöscht das Feuer und erstickt die Thiere. Weil es schwerer als die Luft ist, kann man Kohlensäuregas aus einem Gefäss mit weiter Oeffnung in ein anderes füllen. Sperrt man ein kleines Thier, z. B. eine Maus, in ein gläsernes Gefäss, und giesst aus einem andern Gefäss Kohlensäuregas hinein, so erstickt das Thier von dem herabfliessenden Gase und stirbt unter Zuckungen; oder wenn

man es über ein brennendes Licht giesst, so verlischt dieses, so dass der Docht völlig zu glühen aufhört. — Man darf sich indessen nicht vorstellen, dass das Kohlensäuregas bei diesen Versuchen wie Wasser in Oel fällt; vielmehr vermengt es sich sehr schnell mit der Luft, so dass der Versuch gänzlich misslingt, wenn man es aus einer Flasche oder Bouteille herausgiesst. Es findet sich an manchen Orten in unterirdischen Höhlen, und dringt bisweilen in Grubenbauen hervor, wo es die Arbeiter tödtet und ihre Lichter auslöscht. Dessen ungeachtet kann die atmosphärische Luft bis auf $\frac{1}{20}$ ihres Volumens Kohlensäuregas enthalten, ohne schädlich zu werden, und man will eine solche Luft sogar bisweilen in der Lungensucht für zuträglich gefunden haben.

In der Glühhitze wird das Kohlensäuregas sowohl von Kohle als von anderen brennbaren Körpern in Kohlenoxydgas verwandelt. Leitet man elektrische Funken durch das Kohlensäuregas, so wird sein Volumen vergrössert, und das Gas in Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas zerlegt; doch geht diess nur bis zu einem gewissen Grad. Lässt man nun die unzerlegt gebliebene Kohlensäure von Kalkwasser einsaugen, und leitet sodann einen elektrischen Funken durch den Rückstand, so verbrennt dieser mit Explosion, und es wird von Neuem Kohlensäure gebildet. Leitet man Dämpfe von Phosphor durch glühenden kohlensauren Kalk, so wird die Kohlensäure zersetzt; der Phosphor verbindet sich mit ihrem Sauerstoffe zu Phosphorsäure, und die Kohle wird reducirt und bleibt in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurück, sobald der phosphorsaure Kalk aufgelöst wird.

Wegen ihrer Flüchtigkeit und schwächeren Verwandtschaftsgrade wird die Kohlensäure von den meisten anderen Säuren ausgetrieben. Sie entweicht dabei in Gasgestalt, und wenn sie aus einer Flüssigkeit ausgetrieben wird, so entsteht durch die unendlich vielen kleinen Luftblasen, welche aufsteigen und auf der Oberfläche zerspringen, ein Aufbrausen. Geschieht die Entwickelung des kohlensauren Gases langsam und an freier Luft, so dunstet es ohne Brausen von der Oberfläche ab. Das stärkste Brausen geht übrigens immer von den Wänden des Gefässes, oder von festen, besonders fein zertheilten und eckigen Körpern aus, die sich in der Flüssigkeit befinden, und überhaupt wird es durch Umrühren und

Schütteln vermehrt, und es findet in diesem Falle ganz dasselbe statt, was ich zuvor beim Kochen über das leichtere Entweichen des Wassergases, in Berührung mit fremden und vorzüglich mit pulverförmigen Körpern, anführte.

Das Kohlensäuregas wird vom Wasser bis zum 1,06fachen vom Volumen des letztern aufgenommen, allein dasselbe Volumen kann bei niedriger Temperatur und bei vermehrtem Drucke eine weit grössere Menge Kohlensäure enthalten, als bei der gewöhnlichen Mitteltemperatur der Luft und bei mittlerem Barometerstande, und daher kann man das Wasser mit seinem 2- und 3fachen Volumen an Kohlensäuregas verbinden, wenn es bei + 16° und 25 Zoll Barometerhöhe gemessen ist.

Das Wasser lässt sich mit Kohlensäuregas, in einem von J. G. Gahn erfundenen Apparat, auf folgende Weise verbinden. Auf eine 200 bis 300 Cubikzoll fassende Flasche mit zwei Oeffnungen (Fig. 2. Taf. III.), wovon die eine a b etwas weit sein muss, wird ein Trichter (Fig. 3.) hineingesteckt, und mittelst eines Kautschuckbeutels daran befestiget, welcher unten abgeschnitten und luftdicht an den Hals der Flasche angebunden, oben aber mit seiner kleineren, flaschenähnlichen Oeffnung in einer schmalen Verengerung unterhalb des Trichters festgebunden wird. In die andere Oeffnung wird ein guter Kork eingesetzt, in welchen man vorher ein gekrümmtes Glasrohr eingepasst hat. Das Ganze ist angeordnet, wie Fig. 4. es zeigt. Diese Röhre wird aus zwei oder mehreren anderen zusammengefügt, und zwar mittelst kleiner Kautschuckbeutel, die an beiden Enden offen sind, und worin die Röhren eingeschoben und luftdicht festgebunden werden. In den Trichter wird ein haltbares hölzernes Stäbchen hineingesteckt, welches bis auf den Boden der Flasche reicht. Dieser Apparat dient zur Entwickelung der Säure.

Mit dem Wasser wird sie in einem kupfernen Kessel (Fig. 5 A.) verbunden, welcher inwendig gut verzinnt sein muss. Im Boden dieses Kessels ist ein Loch, in welches eine Kupfertute, B, von 6 bis 8 Linien Durchmesser und 2 Zoll Länge, eingelöthet wird. In diese Tute wird ein guter Kork eingepasst, der erst in geschmolzenes Wachs eingetaucht und dann mit einem Schlägel hinein getrieben wird. In den Kork macht man vorher ein Loch, durch welches man den Schaft einer eisernen Gabel (Fig. 6.) durchsteckt, der mit etwas

etwas Talg eingeschmiert werden und streng hineingehen muss, so dass er vollkommen wasserdicht schliesst. Auf die Zinken der Gabel a b, die sich im Kessel befinden, wird eine Schwinge e von verzinntem Kupferblech aufgesetzt. Bei d wird eine kleine Metallscheibe angesteckt, die unten ausserhalb des Kessels zu stehen kommt und durch eine kleine Schraubenmutter fest gehalten wird. Diess alles wird wie in Fig. 5. zusammengesetzt.

Der Kessel wird auf ein hölzernes Gestelle (Fig. 7. d d d d) gesetzt, auf welchem man mit Hülfe einer Schnur, die um ein grosses Rad (c c c) geführt wird, die kleine Scheibe f unter dem Boden des Kessels so in Bewegung setzen kann, dass die Schwinge im Kessel mit Heftigkeit umgedreht wird. Bei a a sind Bänder angebracht, damit der Apparat, wenn er nicht gebraucht wird, zusammengelegt werden kann und weniger Platz einnimmt. Bei b ist eine Schraube, mittelst deren man das grosse Rad dem Kessel nähern oder es von ihm entfernen, und dadurch die Schnur anspannen oder schlaffer machen kann. Fig. 5 C stellt eine Glocke von verzinntem Kupferblech*) vor, die gleiche Höhe mit dem Kessel, aber einen etwas geringeren Durchmesser hat, damit man sie in denselben hineinlassen kann. Ihr Boden ist in a b, und bei d e ist sie offen. Sie muss so eingepasst werden, dass beim Einsetzen derselben in den Kessel ihr Boden a b ein oder ein paar Linien unter die Oberfläche des Wassers zu stehen kommt. Der obere Kranz der Glocke, a f c b, dient theils zur Unterstützung des gebogenen Rohrs c b, durch welches das Gas unter die Glocke geleitet werden soll, und welches sonst leicht abgebrochen werden könnte, und auch um zu verhindern, dass das Wasser, indem die Glocke beim Umschwingen des Wassers tiefer in dasselbe hineinreicht, nicht über den Boden der Glocke fliesse, und, durch Berührung einer grossen Wasserfläche mit der Luft, wieder einen Theil seines aufgenommenen kohlensauren Gases verliere.

Soll nun Wasser mit kohlensaurem Gase verbunden werden, so giesst man so viel, mit $\frac{1}{6}$ seines Gewichts zerstossenem Eise gemengtes Wasser in den Kessel, bis es den

*) Sie kann auch aus verzinntem Eisenblech bestehen; doch erhält man dann niemals ein vollkommen eisenfreies kohlensaures Wasser.

cylindrischen Theil desselben füllt. Hierauf wird die Glocke so in den Kessel eingesenkt, dass sie völlig vom Wasser angefüllt wird. Die Gasentwickelungsflasche Fig. 2. füllt man zum vierten Theil mit fein gepulvertem Bergkalk oder Marmor, und giesst durch den Trichter Schwefelsäure darauf, welche vorher mit 6- bis 8mal so viel Wasser verdünnt worden ist. Die Schwefelsäure verbindet sich dabei mit der Kalkerde zu Gyps und treibt die Kohlensäure aus, welche mit Brausen in Gasgestalt fortgeht. Das Gas, welches zuerst entwickelt wird, führt die atmosphärische Luft der Flasche mit sich, und wird nicht aufgefangen; dann aber wird das freie Ende des Ableitungsrohres mittelst eines Korks in der Oeffnung des Rohres cb an der Glocke Fig. 5 C auf dieselbe Weise, wie an der Flasche, befestiget. Die Schwefelsäure wird dann in kleinen Portionen durch den Trichter zugesetzt (aus welchem kein Gas entweichen kann, weil seine untere Oeffnung am Boden der Flasche durch die flüssige Masse bedeckt ist) und dabei das Gemenge mit Hülfe des Holzstäbchens und des beweglichen Trichters fleissig umgerührt, damit die Säure gleichförmig auf den kohlensauren Kalk wirken kann. Es ist gut, das Kohlensäuregas durch eine besondere, mit Wasser gefüllte Mittelflasche streichen zu lassen, worin das Wasser die Theile von Schwefelsäure und Gyps zurückbehält, welche beim Aufbrausen mit dem Kohlensäuregas mechanisch aus der Entwickelungsflasche mit fortgerissen werden, und worauf also das Gas reiner in die Glocke gelangt. In dem Maasse, wie das Gas sich entwickelt, steigt die Glocke in die Höhe, und sobald sie sich so weit erhoben hat, dass ihr unterer Rand nur etwa ½ Zoll noch unter dem Wasser steht, fängt man an, das Rad zu drehen, wodurch die Schwinge im Kessel in Bewegung gesetzt und das Wasser so umgerührt wird, dass es der Berührung des Gases stets eine neue Oberfläche darbietet. Das Eis kühlt dasselbe bis 0°, oder einige Grad darüber, ab, vermindert dadurch das Volumen des im Wasser aufgenommenen Gases und bewirkt daher, dass das Wasser eine grössere Menge Kohlensäure aufnehmen kann. Während des Umdrehens sinkt die Glocke, theils durch die Absorption des Gases, theils durch die Centralbewegung des Wassers, wodurch dieses nach dem oberen Rande des Kessels getrieben wird, daher

dieser auch, wie Fig. 5 A zeigt, eingebogen sein muss, um dem Ueberlaufen des Wassers vorzubeugen.

Ein Hebel mit einer Schnur, welche an der Glocke C befestigt ist, dient dazu, theils die Glocke zurückzuhalten und dadurch das Uebertreten des Wassers über die Seitenwände während des Drehens zu verhindern, theils die Glocke bei ihrem Aufsteigen während der Gasentwickelung aufrecht zu erhalten, zu welchem Behufe der Hebel am andern Ende auch mit einem kleinen Gewichte versehen wird. Sinkt die Glocke nicht mehr, so hört man auf zu drehen und lässt die uneingesaugt zurückgebliebene Luft heraus, die aus Kohlensäuregas und atmosphärischer Luft, welche aus dem Wasser und Apparate herrührt, besteht.

Hierauf wird mehr Gas durch Schwefelsäure entwickelt, die Glocke von Neuem emporgetrieben, und das Wasser in Bewegung gesetzt, und diess alles 4- bis 5mal wiederholt, jedesmal aber die nicht eingesogene Luft sorgfältig herausgelassen. Wenn endlich nach langem Drehen die Glocke nicht mehr sinken will und noch zur Hälfte oder $\frac{2}{3}$ mit Gas gefüllt ist, so ist das Wasser gesättigt und enthält, wenn alle Fugen luftdicht verschlossen waren*), und die Operation mit gehöriger Umsicht bewerkstelligt wurde, ein gleiches Volumen Gas, sowohl beim Frostpunkte, als bei dem Wärmegrade gemessen, welchen das Wasser angenommen hat. Das Wasser wird nun auf kalte Flaschen gefüllt, die, wenn man das Wasser mit seinem vollen Gasgehalte haben will, vorher mit kohlensaurem Gase gefüllt werden müssen, weil sonst beim Abfüllen ein Theil davon verdunstet. Diess ist indessen so unbedeutend, dass man keine Rücksicht darauf zu nehmen braucht, wenn die Bereitung im Grossen geschieht.

*) Wenn die Fugen nicht dicht schliessen, so dringt während des Umdrehens der Schwinge Luft ein, darum, weil das Kohlensäuregas in der Glocke verdünnt ist, indem man dieselbe, um das Herauswerfen des Wassers durch die Centrifugal-Bewegung zu verhüten, emporhält. Aber sobald das Kohlensäuregas mit Luft vermischt ist, kann das Wasser nie völlig mit Kohlensäure gesättigt werden, obgleich die Glocke während der Bewegung des Wassers nicht weiter sinkt. Auch durch den Trichter kann auf diese Weise Luft eingesogen werden, wenn das in der Flasche enthaltene Gypsgemenge zu dünn ist.

Beim Abzapfen des Wassers aus dem Apparate auf Bouteillen muss man sich eines etwas weiten Hahnes bedienen, damit das Wasser schnell auslaufe, und er muss zugleich so verlängert sein, dass er bis auf den Boden der Bouteillen reiche, weil man dadurch dem durch die heftige Bewegung des Wassers entstehenden Verluste an Gas zuvorkommen kann, welcher nothwendig eintrifft, wenn man das Wasser längs der innern Seite der Bouteillen rinnen oder in einem Strahle mitten auf den Boden derselben stürzen lässt. — Uebrigens verweise ich hierbei auf die, über die Mischung der Gase mit Wasser S. 435. Th. 1. vorgetragenen Lehrsätze, aus welchen man die Nothwendigkeit ersehen wird, dass das Kohlensäuregas, hauptsächlich bei den letzten Umdrehungen, vollkommen rein sein muss.

Das mit Kohlensäuregas gesättigte Wasser hat einen angenehmen, stechenden und schwach säuerlichen Geschmack, röthet das Lackmuspapier, fällt das Kalkwasser, und giebt alle seine Kohlensäure beim Kochen oder unter der Luftpumpe wieder von sich. Sein specifisches Gewicht ist 1,0015. Man nennt es gewöhnlich **kohlensaures Wasser**. Ein solches bei 0^{0} bereitetes Wasser, welches in einer gut verkorkten Flasche bis zu $+ 10^{0}$ erwärmt wird, giebt beim Oeffnen des Korkes einen Theil seiner Kohlensäure mit Aufbrausen von sich. Lässt man es gefrieren, so wird die Kohlensäure in dem nicht gefrorenen Theile concentrirt, bis endlich auch dieser gefriert, wo sie dann in Gasgestalt entweicht und das Gefäss zersprengt. Ein schwach kohlensaures Wasser kann gefrieren und sein Kohlensäuregas behalten, wenn das Gefäss aushält. Verschiedene Metalle, besonders das Eisen, werden im kohlensauren Wasser, auf Kosten des Sauerstoffs im Wasser, in geringer Menge aufgelöst.

Das mit Kohlensäuregas gesättigte Wasser ist zum Trinken angenehmer und löscht den Durst besser, als reines Wasser. Auch wird es zu diesem Zweck künstlich bereitet und als Getränk verkauft, ganz besonders in England. **Bramah** hat eine eigene Druckpumpe erfunden, wodurch er vermittelst eines starken Druckes das Wasser mit seinem mehrfachen Volumen Kohlensäuregas imprägniren kann, und vermittelst einer besondern Verkorkungs-Einrichtung bewirkt er, dass sich dasselbe auch während des Füllens auf Flaschen

und der Verkorkung derselben so reich an Gas erhalte. Beim Oeffnen einer solchen Flasche wird ein Theil des Gases unter gelinder Explosion ausgestossen, und während dieses Aufbrausens wird das Wasser getrunken.

In mehreren Ländern Europens, vorzüglich in Deutschland, kommen natürliche kohlensaure Wasser vor, die ausserdem kohlensaures Alkali, kohlensaure Erden, kohlensaures Eisen oder Mangan, und mehrere andere fremde Salze enthalten. Solche Quellwasser findet man zu Pyrmont, Fachingen, Selters und, wie oben bemerkt worden ist, auf mehreren solchen Stellen, wo Ueberreste von alten verloschenen Vulkanen sich befinden. Wenn man zu dem künstlich bereiteten kohlensauren Wasser die Salze, die in jenen natürlichen enthalten sind, in gleichen Verhältnissen zusetzt, so erhält man künstliche Mineralwasser, die an Güte und Heilkraft den natürlichen vollkommen gleich kommen. Die natürlichen kohlensauren Wasser behalten in offnen Gefässen ihren Kohlensäuregehalt viel länger, als die mit der Bramah'schen Druckpumpe künstlich bereiteten, von welchen das Gas nach wenigen Minuten fast ganz abgedunstet ist. Diess hat zu dem Schluss Veranlassung gegeben, dass die in dem Inneren der Erde zwischen Kohlensäure und Wasser vor sich gehende Vereinigung eine viel innigere sei, als sich durch Kunst, selbst mit Hülfe des stärksten Drucks, bewirken lasse; ein Grund, auf welchen oft vorurtheilsvolle Aerzte ihre Behauptung zu stützen suchen, dass die kohlensäurehaltigen Quellwasser eine viel grössere Heilkraft besässen, als die künstlich bereiteten Mineralwasser. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens ist indessen eine ganz andere. Das vermittelst Bramah's Apparat in das Wasser eingepresste Kohlensäuregas ist, in Folge der bei dieser Bereitungsmethode angewandten geringeren Sorgfalt, mit sehr viel atmosphärischer Luft vermischt, welche mit dem Kohlensäuregas in das Wasser eingepresst wird, und in welcher nun, indem sie bei Aufhörung des Drucks entweicht, das Kohlensäuregas sogleich abdunstet, gerade so, wie wenn das Wasser mit einer einzigen, weit weniger als das Kohlensäuregas löslichen Gasart imprägnirt gewesen wäre, wie ich schon bei Abhandlung der Löslichkeit der Gase in Wasser gezeigt habe. In dem Gahn'schen Apparat dagegen bleibt das Kohlensäuregas fast

ganz von atmosphärischer Luft befreit, und die darin bereiteten Wasser behalten ihren Gasgehalt eben so lange, wie die natürlichen. Dasselbe wird ohne allen Zweifel auch mit den in Bramah's Apparat bereiteten der Fall sein, sobald man dabei ein luftfreies Kohlensäuregas einpresst.

Geistige Getränke, die beim Ausgiessen schäumen, enthalten Kohlensäure, welche mit langsamen Aufbrausen entweicht. Von dieser Art sind Bouteillenbier, Ale, der Champagnerwein u. m. a. In dieser ist die Kohlensäure durch Gährung gebildet worden und wird durch die verkorkte Flasche in der Flüssigkeit zurückgehalten. Diese Getränke brausen und schäumen noch stärker, wenn man sie mit Zucker mengt, und diess rührt theils von der Luft her, welche in den Zwischenräumen des Zuckers enthalten ist, und worin die Kohlensäure abdunstet, theils von der Neigung des Gases, auf der Oberfläche eingelegter fester Körper ihre Gasgestalt wieder anzunehmen.

Das Aufbrausen, welches durch das Entweichen der Kohlensäure verursacht wird, wurde von den Alten Effervescentia genannt, und unter die wichtigsten Erscheinungen gerechnet. Black zeigte, dass es von der Entwickelung einer Luftart herrühre, welche er fixe Luft nannte, weil er fand, dass sie in verschiedenen Körpern in fester Gestalt vorhanden sei. Bergman bewies, dass diese Luft eine gasförmige Säure sei, und gab ihr den Namen Luftsäure. Er erfand die Art und Weise, sie mit dem Wasser zu verbinden, und bestimmte grösstentheils ihr Verhalten zu den Alkalien, Erden und Metallen.

Die Kohlensäure besteht, nach Saussure's Versuchen, aus 27,36 Theilen Kohlenstoff und 72,64 Theilen Sauerstoff. Wenn sich das Sauerstoffgas in Kohlensäuregas umwandelt, verändert es seinen Umfang nicht. Ein Volumen Kohlensäuregas enthält also ein dem seinigen gleiches Volumen Sauerstoffgas. Daher kann man auch die Zusammensetzung der Kohlensäure aus ihrem specifischen Gewicht berechnen; denn was sie mehr wiegt als Sauerstoffgas, muss Kohlenstoff sein. Hiernach berechnet, enthält diese Säure 72,35 Theile Sauerstoff, oder, um sich in Kohlensäure zu verwandeln, nehmen 100 Th. Kohlenstoff 261,66 Th. Sauerstoff auf. Wie viel diess dem Volumen nach ausmacht, ist nicht möglich mit Sicherheit zu

bestimmen. Einige nehmen an, es sei von jedem Element ein Volumen, welche sich zur Hälfte verdichtet haben. Wir werden hier, aus Gründen, die ich bei der Lehre von den chemischen Proportionen entwickeln werde, der Ansicht den Vorzug geben, dass das Kohlensäuregas aus 1 Volumen Kohlenstoffgas und 2 Volumen Sauerstoffgas besteht, und dass sich diese drei Volumen bei ihrer Vereinigung zu 2 Vol. verdichtet haben.

Wir nehmen daher an, dass das Atom der Kohlensäure aus 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff besteht. Es wird durch $\ddot{C}$ repräsentirt. Sein Gewicht ist 276,438. Die Sättigungscapacität dieser Säure ist 36,175, d. h. sie enthält 2mal so viel Sauerstoff, als die Basis, durch welche sie neutralisirt wird.

2. Oxalsäure. (Kleesäure.)

Diese Säure wurde von Scheele entdeckt. Sie wird theils von der Natur in manchen Pflanzen gebildet, theils kann sie durch Kunst hervorgebracht werden, wenn man thierische oder vegetabilische Stoffe mit verdünnter Salpetersäure kocht. In der Natur kommt sie theils frei vor, wie in den Haaren der Kichererbse (*Cicer arietinum*), aus welchen sie nach und nach heraus sickert, wenn die Spitzen derselben abgeschnitten worden sind; theils findet sie sich mit Kali zu einem sauren Salze verbunden, wie im Sauerklee (*Oxalis Acetosella*). Dieses Salz schiesst nach und nach aus dem Safte des Sauerklees bei gehöriger Abdunstung an, und wird Sauerkleesalz, *Sal Acetosellae*, genannt. Die Säure wird auf die Weise daraus geschieden, dass man das Salz in warmen Wasser auflöst und mit einer Lösung von kohlensaurem Kali so lange mischt, als noch ein Aufbrausen entsteht, d. h. bis dass die freie Säure des Salzes genau gesättigt ist. Man mischt sie dann mit einer Auflösung von Bleizucker (essigsaurem Blei) in Wasser so lange, als noch ein Niederschlag erfolgt. Die Essigsäure verbindet sich dabei mit dem Kali des Kleesalzes, die Oxalsäure hingegen bildet mit dem Bleioxyde ein weisses, im Wasser unlösliches Salz, welches niederfällt. Das Gemenge wird dann filtrirt und das ungelöste Bleisalz auf dem Filtrum mit warmen Wasser gut ausgewaschen, und darauf auf Löschpapier getrocknet. 100 Th.

trocknes oxalsaures Bleioxyd werden hierauf mit 33 Theilen Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht, die vorher mit 10mal so viel Wasser verdünnt worden sind, übergossen, und damit 24 Stunden, unter fleissigem Umrühren, digerirt. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Bleioxyde zu unlöslichem schwefelsauren Bleioxyd, die Oxalsäure aber wird im Wasser aufgelöst, aus welchem man sie nachher durch Abdunsten krystallisirt erhalten kann. Sobald ein Theil der Säure krystallisirt ist, lässt man die rückständige Lösung zur ferneren Krystallisation abdampfen, und fährt damit fort, so lange noch etwas anschiessen will. Auf diese Weise erhält man die Säure vollkommen rein. Doch muss man sie immer auf Schwefelsäure prüfen, womit sie leicht verunreinigt sein kann, wenn bei Zerlegung des Bleisalzes das Verhältniss der Schwefelsäure nicht ganz genau beobachtet worden ist. Man tropft in eine kleine Menge Oxalsäure einen Tropfen Chlorbarium; macht dasselbe gar keinen Niederschlag, oder wird dieser durch Salpetersäure wieder aufgelöst, so war die Säure frei von Schwefelsäure. Im entgegengesetzten Falle muss sie mit etwas mehr oxalsaurem Bleioxyd digerirt werden. Eine andere Verunreinigung, welche man bei der im Handel vorkommenden Oxalsäure zu beachten hat, ist ein Gehalt von Basen, nämlich Kali oder Kalkerde. Um diess zu entdecken, verbrennt man eine kleine Menge Säure im Platintiegel. Enthielt die Säure Kali, so hinterlässt sie einen in Wasser löslichen und alkalisch reagirenden Rückstand; enthielt sie Kalkerde, so ist der Rückstand erdig und im Wasser unlöslich.

Am gewöhnlichsten bereitet man die Oxalsäure aus Zucker, welcher durch Salpetersäure zerlegt wird. Man löst 4 Theile Zucker in 24 Theilen Salpetersäure von 1,220 specifischem Gewicht auf, erhitzt die Lösung in einer Retorte, bis die Salpetersäure sich zu zerlegen anfängt, und erhält sie in dieser Temperatur, so lange noch Gas entwickelt wird. Der Zucker verliert einen Antheil Kohlenstoff, der von der Salpetersäure zu Kohlensäure oxydirt wird, die mit dem, aus der Salpetersäure zugleich entwickelten Stickoxydgas entweicht. Die übrigen Bestandtheile des Zuckers werden auf Kosten der Salpetersäure oxydirt und bilden ein Gemisch von Aepfelsäure und Oxalsäure, das von der Flüssigkeit auf-

gelöst erhalten wird. Sobald die Masse in der Retorte kein Gas mehr entwickelt, nimmt man sie vom Feuer und lässt sie erkalten, wobei die Oxalsäure allmählig krystallisirt, die Aepfelsäure aber in der Lösung zurückbleibt. Wenn die Krystalle herausgenommen sind, lässt man die Lösung von Neuem zur Krystallisation abdampfen, so lange noch etwas daraus anschiesst. Die dicke Mutterlauge, welche zuletzt zurückbleibt, hält man allgemein für Aepfelsäure, die jedoch von vieler Salpetersäure und etwas weniger Oxalsäure verunreinigt ist. Setzt man derselben noch 6 Theile Salpetersäure zu, so kann noch ein grosser Theil der Aepfelsäure durch nochmalige Digestion in Oxalsäure verwandelt werden. Die krystallisirte Säure ist jedoch nicht rein, sondern von der Mutterlauge bisweilen gelb gefärbt und enthält Salpetersäure; man lässt sie daher auf einer lauwarmen Stelle verwittern, wobei der grösste Theil Salpetersäure mit dem Krystallwasser entweicht. Dann löst man sie auf's Neue in Wasser auf und lässt sie krystallisiren. Diess muss noch ein oder ein paar Male wiederholt werden, wenn man über die Reinheit der Säure völlig sicher sein will. Geschieht diess nicht, so wird der Kork des Gefässes, worin man die Säure aufbewahrt, nach und nach angegriffen und gelb, wie von Salpetersäure. Vier Loth Zucker geben ungefähr $\frac{3}{4}$ Loth Oxalsäure. Holz, Leim, Seide, Haare und mehrere andere Pflanzen- und Thierstoffe geben noch mehr, aber unreinere Säure.

Die Krystalle der Oxalsäure sind zusammengehäufte Prismen, wenn die Säure rasch krystallisirt, und mehr oder weniger dicke Tafeln, wenn sie langsam entstehen. Sie verlieren in trockner Luft ihr Krystallwasser, zerfallen zu Mehl und wiegen nachher 0,28 weniger, als vorher. Die fatiscirte Säure enthält jedoch noch viel Wasser, und wenn sie mit ihrem 5fachen Gewichte fein geriebenen, frisch geglühten Bleioxyds gemengt und mit Wasser angerührt wird, so verbindet sich die Säure mit dem Bleioxyd und lässt ihr Wasser fahren, welches beim Eintrocknen der Masse verfliegt.

Man findet auf diese Weise, dass von 100 Theilen dazu angewandter Oxalsäure nicht ganz 58 Th. mit dem Bleioxyde sich verbinden, so dass etwas über 42 Theile derselben Wasser gewesen sind. Davon waren $\frac{2}{3}$ oder 28 Theile Krystallwasser und konnten ohne Zutritt eines fremden Oxyds da-

von entfernt werden; die übrigen 14 Th. hingegen liessen sich nicht davon trennen, ohne sie mit einem anderen oxydirten Körper auszuwechseln, zu welchem die Säure eine stärkere Verwandtschaft hatte.

Wir kennen desshalb eben so wenig eine wasserfreie Oxalsäure, wie eine wasserfreie Chlorsäure oder Salpetersäure, und die verwitterte Säure ist wasserhaltige Oxalsäure, welche 20 Procent Wasser enthält. Sie hat einen scharf sauren Geschmack und greift die Zähne an; 1 Gran davon, in $\frac{1}{2}$ Quart Wasser aufgelöst, röthet die Lackmustinktur bedeutend. Für sich selbst ist die Oxalsäure nicht flüchtig; wenn man sie aber in offenen Gefässen stark erhitzt, so bedeckt sich ihre äusserste Oberfläche mit einer dünnen Lage von feinen Krystallen, die aus sublimirter Oxalsäure ohne Krystallwasser bestehen, welches letztere sie aber bald wieder aus der Luft aufnehmen. Die Temperatur, wobei das Wasser wegzugehen anfängt, ist nach Turner, ungefähr $+ 130^0$; am schnellsten geschieht es bei $+ 180^0$, wobei aber zugleich viel Säure zersetzt wird. Die krystallisirte Säure schmilzt bei $+ 98^0$, und erhitzt man sie in einem verschlossenen Gefässe, z. B. in einer Retorte, so fängt sie bei $+ 116^0$ an, zersetzt zu werden, und geräth bei $+ 155^0$ in vollständiges Kochen. Dabei sublimirt sich keine unzersetzte Oxalsäure, sondern es destillirt ein saures Wasser über, welches, nach Gay-Lussac's Beobachtung, Ameisensäure enthält, die sich auf Kosten der Bestandtheile des Wassers und der Säure gebildet hat. Die Menge der Ameisensäure, in wasserfreiem Zustand berechnet, beträgt $\frac{1}{12}$ von der angewandten Oxalsäure, ebenfalls im wasserfreien Zustand berechnet. Zugleich geht eine grosse Menge Gas weg, welches in 11 Volumentheilen aus 6 Th. Kohlensäuregas und 5 Th. Kohlenoxydgas besteht. Brandöl erzeugt sich dabei nicht.

$11\frac{1}{2}$ Theile Oxalsäure erfordern 100 Theile Wasser von $+ 15^0$ zu ihrer Lösung, und diese hat ein specifisches Gewicht von 1,045. Während des Auflösens zerspringen die Krystalle mit Knistern. Nach Turner lösen 100 Th. Wasser von $+ 10^0$ Temp. 6,9 Th., und von $+ 12^0$ Temp. 10,5 Th. wasserhaltige krystallisirte Oxalsäure auf. In kochendem Wasser löst sich die Säure in allen Verhältnissen, da sie schon bei $+ 98^0$ in ihrem Krystallwasser schmilzt. Ist die

Oxalsäure von Salpetersäure verunreiniget, so löst sie sich in ihrem doppelten Gewichte Wasser. Eine gesättigte Lösung von Oxalsänre in Wasser äussert giftige Wirkungen, wenn sie innerlich genommen wird. Sie ist auch löslich in Alkohol. Bringt man die verwitterte Oxalsäure in Chlorgas, so absorbirt sie dasselbe, nach Döbereiner, und bildet damit eine weisse, feste Masse, welche von Wasser augenblicklich zersetzt wird, unter Bildung von Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure.

Die Oxalsäure hat mit den vegetabilischen Säuren eine so grosse Uebereinstimmung in allen ihren Eigenschaften, dass man sie, danach zu urtheilen, wohl für eine Säure mit zusammengesetztem Radikal halten möchte. Dieses ist aber nicht der Fall, sie enthält nur Sauerstoff und Kohlenstoff; wenn man aber zu ihrer Analogie mit den Kohlenwasserstoffsäuren auch ihren organischen Ursprung legt, so kann sie nur zu einer Klasse mit diesen Säuren gehören.

Bei einer Analyse der Oxalsäure, die ich mit grosser Sorgfalt anstellte, fand ich in ihr 33,222 Theile Kohlenstoff, 66,534 Theile Sauerstoff und nur 0,244 Theile, d. h. $\frac{1}{4}$ Procent, Wasserstoff. Und da es sich fand, dass der Kohlenstoff in dieser Säure übrigens mit $\frac{3}{4}$mal so viel Sauerstoff wie in der Kohlensäure verbunden war, so schien es mir, dass die Eigenschaften der Oxalsäure, als einer die Kohlensäure an Verwandtschaft sehr übertreffenden Säure, nur von einem zusammengesetzten Radikal zu erklären seien, wenn auch der Wasserstoffgehalt noch so gering wäre.

Dulong, der diesen Gegenstand ebenfalls untersuchte, hatte davon eine ganz andere Ansicht. Die fatiscirte Säure, die wir als wasserhaltige Oxalsäure betrachtet haben, sieht er als die wahre Oxalsäure an, in welcher Wasserstoff und Kohlensäure zu einer Art von Wasserstoffsäure verbunden sind. Die Kohlensäure nimmt darin die Stelle eines Salzbilders, z. B. des Chlors oder des Schwefels in der Chlorwasserstoffsäure oder in der Schwefelwasserstoffsäure ein. Diese Wasserstoffsäure wird von einigen Basen, z. B. von der Kalkerde, unzersetzt aufgenommen, und was wir für oxalsaure Kalkerde mit Krystallwasser ansehen, wäre nach dieser Ansicht die wasserfreie Verbindung der Kalkerde mit dieser Wasserstoffsäure. Andere Basen (welche oxalsaure Salze

ohne Krystallwasser bilden) werden von der Säure zerlegt, der Wasserstoff vereinigt sich mit dem Sauerstoff der Basis zu Wasser, und es entsteht eine Verbindung von Kohlensäure mit dem metallischen Radikal, welche gar keinen Wasserstoff enthält. Ich werde bei den Salzen mehr von diesen Ansichten Dulong's anführen.

Wenn man nun dieses nach unserer gewöhnlichen Ansicht erklärt, so geht daraus hervor, dass was wir als die nicht darstellbare wasserfreie Oxalsäure betrachtet haben, eine Verbindung von Kohlenstoff mit $\frac{3}{4}$ so viel Sauerstoff wie in der Kohlensäure, und ohne allen Wasserstoff, sein muss. Da es selten möglich ist, zu einer Analyse so absolut wasserfreie Materialien anzuwenden, dass nicht eine dem von mir gefundenen unbedeutenden Wasserstoffgehalt der Oxalsäure entsprechende Menge Wasser zum Vorschein kommen könnte, so suchte ich mich auf eine andere Weise davon zu belehren. Van Mons hat entdeckt, dass, wenn man Oxalsäure zu einer Goldauflösung setzt und die Mischung erwärmt, Kohlensäuregas entbunden und Gold niedergeschlagen wird. Wenn ein bestimmtes Gewicht von Oxalsäure auf diese Weise von einer Goldauflösung zersetzt wird, so müsste auch der Wasserstoffgehalt derselben eine Portion Gold reduciren, und daraus würde folgen, dass die Oxalsäure, falls sie $\frac{1}{4}$ Procent Wasserstoff enthalten sollte, $\frac{1}{13}$ Gold mehr reduciren müsste, als wenn sie nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist. Aus diesen Versuchen ergab sich nun, dass die Menge von hergestelltem Gold genau mit dem Verhältniss übereinstimmte, dass die Oxalsäure keinen Wasserstoff enthält.

Die Oxalsäure besteht daher aus 2 Atomen Kohlenstoff und 3 At. Sauerstoff, oder, dem Gewichte nach, aus 66,24 Theilen Sauerstoff und 33,76 Theilen Kohlenstoff ohne Wasserstoff, oder 100 Th. Kohlenstoff sind darin verbunden mit 196,20 Th. Sauerstoff. — Ihr Atom wird mit $\dddot{C}$ bezeichnet und wiegt 452,875. Ihre Sättigungscapacität ist 22,08, oder $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Der Sauerstoff der Basis in den neutralen Salzen reicht also gerade hin, um mit der Oxalsäure Kohlensäure zu bilden.

Die Oxalsäure gehört zu den stärkeren Säuren; warum sie die sauerstoffreichere Kohlensäure so bedeutend an

Verwandtschaft übertrifft, können wir nicht erklären; wir sehen aber, dass es von den nämlichen Ursachen abhängen muss, welche unter den Produkten der unorganischen Natur Verbindungen der nämlichen Elemente, oft in unbedeutend abweichenden Verhältnissen, aber mit sehr verschiedenen Verwandtschaften begabt, hervorbringen. Ich werde bei der organischen Chemie ausführlicher davon sprechen.

Nach Döbereiner's Vorschlag sollte die Oxalsäure den Namen kohlige Säure, und nach Gay-Lussac's Vorschlag den Namen Unterkohlensäure bekommen. Allein es ist einleuchtend, dass die Kohlensäure, ihren chemischen Eigenschaften zufolge, in einem ganz anderen Verhältnisse zur Oxalsäure steht, als z. B. die Schwefelsäure zur schwefligen Säure oder Unterschwefelsäure, und die Phosphorsäure zur phosphorigen Säure. Ich kann daher dieser Umwechselung der Benennung nicht beipflichten.

Wenn man Verbindungen der Oxalsäure mit solchen Metalloxyden, welche den Sauerstoff nur lose gebunden enthalten, einer höheren Temperatur aussetzt, so wird kohlensaures Gas entbunden, und das Metall bleibt reducirt zurück. Andere oxalsaure Salze geben ein Gemenge von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas, und die Basis bleibt entweder völlig oxydirt im reinen oder kohlensauren Zustande, oder auch auf eine niedrigere Oxydationsstufe reducirt, zurück.

Die oxalsauren Salze werden gewöhnlich auf dem Punkte, wo ihre Zerlegung beginnt, für einen Augenblick grau oder braun, und diess beweist, dass es selten möglich ist, Salze von beigemengten organischen Stoffen, ohne Beihülfe des Feuers, zu befreien, und dass es einer ganz unbedeutenden Spur davon bedarf, um jene Wirkung hervorzubringen.

Uebergiesst man krystallisirte Oxalsäure oder oxalsaure Salze mit concentrirter, am besten mit rauchender Schwefelsäure, so werden sie, nach Döbereiner, zerlegt, und bei Erwärmung des Gemenges wird Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas mit Brausen entwickelt. Die Ursache hiervon ist, dass die Oxalsäure nicht in unverbundenem Zustande bestehen kann, sondern dass sie, sobald sie durch eine stärkere Säure ihrer Basis oder ihres Wassers beraubt wird, ohne sich dann mit einem andern oxydirten Körper verbinden zu können, in Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas zerfällt, welche

sich zu gleichen Volumen entwickeln. Diess findet schon bei einigen Graden über 100° statt, wenn die angewandten Körper von Wasser wohl befreit waren. Digerirt man die Oxalsäure mit einem metallischen Superoxyd, so wird Kohlensäuregas entwickelt und ein oxalsaures Metallsalz gebildet. Setzt man irgend eine Säure hinzu, so wird alle Oxalsäure zerlegt.

Vor allen andern Säuren ist die Oxalsäure wegen ihrer starken Verwandtschaft zur Kalkerde ausgezeichnet, mit welcher sie ein schwerlösliches Salz bildet. Sie wird daher sowohl als Reagens auf Kalkerde, als auch zu deren Ausscheidung bei Analysen gebraucht.

Der Kohlenstoff bildet noch mehrere Säuren, welche zur Kohlensäure in einem ähnlichen abweichenden Verhältnisse stehen, wie die Oxalsäure. Wir kennen zwei der Art, nämlich die Honigsteinsäure und die Krokonsäure. Die Honigsteinsäure besteht aus 4 Atomen Kohlenstoff und 3 At. Sauerstoff, das heisst, der Kohlenstoff ist darin mit nur halb so viel Sauerstoff verbunden, als in der Oxalsäure (oder vielleicht ist es richtiger, zu sagen, der Sauerstoff ist darin mit doppelt so viel Kohlenstoff verbunden, als in der Oxalsäure). Die Krokonsäure besteht aus 5 Atomen Kohlenstoff und 4 At. Sauerstoff. Da diese beiden Säuren durch eine ganz andere Zusammensetzungsweise von den gewöhnlichen Verhältnissen der unorganischen Körper abweichen, auf deren chemische Abhandlung sie ausserdem ohne allen Einfluss sind, so übergehe ich sie vorläufig hier, um an einer andern Stelle in der organischen Chemie auf ihre Beschreibung zurück zu kommen.

Chloroxalsäure. Nach der Entdeckung von Dumas können sich Oxalsäure und Chlorwasserstoffsäure zu einem krystallisirten sauren Körper mit einander verbinden, den Dumas Chloroxalsäure genannt hat. Diese Verbindung entsteht, wenn concentrirte Essigsäure in einer Atmosphäre von Chlorgas einige Stunden lang dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird. Um sie rein zu bekommen, muss das Gas im Ueberschuss vorhanden sein. Auf ein Litre (35 Dec. C. Z.) trocknes Chlorgas darf man höchstens 0,9 Gramm vollkommen concentrirter Essigsäure nehmen. Zu Ende des Versuchs bekleidet die Chloroxalsäure in breiten Blättern die innere Seite und den Boden des Gefässes. Vermittelst getrockneter atmosphärischer Luft treibt man alsdann die Gase aus der Flasche

aus. Diese bestehen aus Chlorgas und gebildetem Chlorwasserstoffsäuregas. Die Krystalle in der Flasche löst man hierauf im Wasser auf und dunstet im luftleeren Raum ab, in welchen man Schwefelsäure und ein Gefäss mit ungelöschtem Kalk gestellt hat. Nach dem Abdampfen erhält man die Chloroxalsäure in Krystallen, die jedoch nicht selten auch Oxalsäure enthalten, von der sie befreit werden, wenn man die Masse sogleich bei einer Temperatur von + 150°, wobei die Oxalsäure nicht flüssig wird, schmilzt und den geschmolzenen Theil abgiesst; die erstarrte Säure wird alsdann, will man sie regelmässig krystallisirt haben, von Neuem aufgelöst und im Vacuum abgedampft. — Diese Säure ist farblos und geruchlos, hat aber einen brennenden, gerade nicht sauren Geschmack und färbt, wie die flüchtigen fetten Säuren, die Zunge weiss, worauf sie einen aromatischen, etwas bittern Geschmack hinterlässt. Sie krystallisirt im rhombischen Tafeln von 80° und 100°. Sie schmilzt zwischen + 44 und 45°. Bei + 44° erstarrt sie nach dem Schmelzen, und krystallisirt dabei, wenn es langsam geschieht, in grossen Rhomben. Im luftleeren Raum kocht sie bei + 200° und verflüchtigt sich ohne Zersetzung, wobei sich auf die innere Seite des Gefässes ihr Dampf als ein glänzender Reif krystallisirt absetzt. In der Luft kocht sie ungefähr bei + 300° und zersetzt sich dabei theilweise, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure und Zurücklassung von Kohle. In Wasser ist sie äusserst leicht löslich und zerfliesst sehr schnell in der Luft. Ihre wässrige Lösung röthet stark das Lackmuspapier. Auch in Aether ist sie leicht löslich, der sie durch Schütteln aus ihrer wässrigen Lösung aufnimmt.

Diese Doppelsäure besteht in 100 Th. aus 49,8 Th. Oxalsäure und 51,2 Th. Chlorwasserstoffsäure, was 1 Atom Oxalsäure und 1 Doppelatom Chlorwasserstoffsäure entspricht. Ihre Zusammensetzung kann durch $\dddot{\mathrm{C}} + \mathrm{Cl}\,\mathrm{H}$ ausgedrückt werden. Nach Dumas soll sie sich mit Basen zu eignen Salzen verbinden können; allein es ist nicht untersucht, ob sie dabei so viel Basis aufnimmt, wie die beiden Säuren für sich aufgenommen haben würden, oder nur so viel, wie eine jede einzelne derselben.

3. Kohlenoxydgas.

Das Kohlenoxydgas ist von **Priestley** entdeckt worden; er erhielt es, indem er in einer Retorte Zinkoxyd mit Kohlenpulver erhitzte, in der Hoffnung, auf diese Weise ein Resultat zu Gunsten der Existenz des Phlogistons zu erhalten. **Woodhouse** erkannte aber bald nachher die wahre Zusammensetzung dieses Gases, indem er bewies, dass beim Hinüberleiten von Kohlensäuregas über Kohle, die in einem eisernen Rohr glühte, ein Theil der letzteren sich auf Kosten des Gases oxydirte, und damit eine eigenthümliche, brennbare Gasart bildete, die aus der Verbindung von Kohlenstoff mit weniger Sauerstoff, als in der Kohlensäure enthalten ist, entspringt. Das Kohlenoxydgas nimmt dabei einen gerade noch einmal so grossen Raum ein, als das Kohlensäure-Volumen, woraus es entstand.

Man erhält dieses Gas ferner, wenn man Metalloxyde mit mehr Kohle erhitzt, als zu deren Reduction erforderlich ist. In der grössten Menge aber und am leichtesten bekommt man es, wenn man 9 Theile feingestossene Kreide oder Marmor mit 1 Theil feingepulverter und gut ausgebrannter Holzkohle mengt, und in einem solchen Apparate glüht, wie ich oben bei der Entwickelung des Sauerstoffgases aus Braunstein beschrieben habe. Die Kohlensäure wird hier durch die Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt, und die Kalkerde wird frei und ätzend. Eine andere, sehr bequeme Darstellungsweise dieses Gases gründet sich auf die oben angegebene Zersetzung der Oxalsäure durch concentrirte Schwefelsäure. In einem kleinen Kolben wird Oxalsäure oder Kleesalz mit concentrirter, am besten rauchender Schwefelsäure so lange erwärmt, als sich noch Gas entwickelt, und das sich in grosser Menge entwickelnde Gas, ehe man es auffängt, durch eine mit pulverförmigem, gelöschten Kalk gefüllte Röhre oder durch eine Auflösung von Kalihydrat geleitet. Auf diese Weise, oder auch durch Schütteln mit Kalkwasser, so lange, als sich noch sein Volumen vermindert, wird es von dem beigemengten Kohlensäuregas befreit, womit es überhaupt, auf welche Weise es auch bereitet ist, mehr oder weniger verunreinigt sein kann.

Das Kohlenoxydgas ist farblos, und besitzt weder Geruch,

ruch, noch Geschmack. Es ist etwas weniges leichter als die atmosphärische Luft, sein specifisches Gewicht beträgt 0,9727. Es ist entzündlich und brennt in der atmosphärischen Luft mit einer schönen hellblauen Flamme, welche stärker, als die des brennenden Alkohols, leuchtet. Mit Sauerstoffgas vermischt und entzündet, brennt es langsam, und erfordert genau ein halbes Volumen Sauerstoffgas, um völlig zu verbrennen. Aus 100 Maass Kohlenoxydgas und 50 Maass Sauerstoffgas werden 100 Maass Kohlensäuregas gebildet, wobei sich also diese Gasarten um $\frac{1}{3}$ ihres vorherigen Volumens condensiren. Auch ersieht man hieraus, dass das Volumen des Sauerstoffgases gerade verdoppelt werden muss, wenn es sich mit Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas verbinden soll. Vermischt man es mit weniger Sauerstoffgas und entzündet es durch den elektrischen Funken, so verbrennt es zum Theil; allein das Sauerstoffgas wird dabei nicht völlig verzehrt, sondern das Gemisch kann durch erneute und stärkere Funken noch ein oder ein paar Male entzündet werden. Mengt man es in einem länglichen Gefässe, z. B. im Wasserstoffgas-Eudiometer, mit atmosphärischer Luft, und zündet es durch den elektrischen Funken an, so brennt es schwach und zwar so, dass sich eine blaue einzelne Flamme langsam in dem Gefäss herabsenkt. Auch der Platinschwamm bewirkt diese Verbindung bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft. Bei der Verbrennung des Kohlenoxydgases im Sauerstoffgas wird kein Wasser gebildet, es enthält also keinen Wasserstoff. Mischt man es mit Wasserstoffgas und leitet das Gemenge durch eine weissglühende Glasröhre, so wird diese von abgesetzter Kohle geschwärzt. Mit Schwefelwasserstoffgas gemengt und durch ein glühendes Rohr geleitet, setzt sich etwas Schwefel ab. In Wasser ist es fast unlöslich; dasselbe nimmt nur $6\frac{1}{2}$ Procent seines Volumens davon auf.

Thiere sterben sogleich im Kohlenoxydgase, und Menschen, die es einzuathmen versuchten, fielen sogleich ohne Besinnung zu Boden. Das Kohlenoxydgas wird bei jeder Verbrennung von Kohle gebildet, wenn der hinzutretende Sauerstoff nicht hinreichend ist, die Kohle bis zur Bildung von Kohlensäure zu oxydiren. Die kleine blaue Flamme, welche sich bisweilen über brennenden Kohlen in unseren Kohlenfeuern zeigt, entsteht von diesem Gas, welches durch

den Luftzug aus der inneren Glut emporgedrängt wird und auf der oberen Fläche verbrennt.

Mit Alkalien, Erden und Metalloxyden geht dieses Gas keine bekannte Verbindung ein, verändert sich auch nicht, wenn es mit Säuren, selbst mit den concentrirtesten, umgeschüttelt wird. Es besteht aus 1 Volumen Kohlenstoff und 1 Volumen Sauerstoff ohne Contraction, oder, dem Gewichte nach, aus 43,32 Theilen Kohlenstoff und 56,68 Th. Sauerstoff. 100 Theile Kohlenstoff nehmen darin 130,825 Theile Sauerstoff, d. h. halb so viel, als in der Kohlensäure, auf. Sein Atom wird durch $\dot{C}$ ausgedrückt.

Chlorkohlenoxydgas. Kohlenoxydgas kann sich mit Chlor verbinden und bildet damit eine eigenthümliche Gasart, welche von John Davy entdeckt wurde, der ihr den unpassenden Namen Phosgène gab, aus dem Grunde, weil sich die Gase nur durch den unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts verbinden. Wir werden diese Verbindung Chlorkohlenoxyd nennen.

Wenn Kohlenoxydgas mit einem gleichen Volumen Chlorgas gemengt, und dieses Gemenge der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, so verbinden sich beide Gasarten, die Farbe verschwindet allmählig, und nach ganz kurzer Zeit ist das Gasgemenge farbenlos und hat sich bis zur Hälfte seines vorigen Umfanges zusammengezogen. Das Gas hat dabei ganz andere Eigenschaften angenommen; es hat einen eigenthümlichen, sauren, stechenden Geruch, welcher dem des Chlors nicht ähnlich ist, und Augen, Nase und Luftröhre stark reizt. Beide Gasarten müssen aber wasserfrei sein, weil sich sonst auf Kosten des Wassers Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure bilden. Die Mischung dieser Gase geschieht am besten so, dass man aus einem Glaskolben die Luft auspumpt, und dann den Kolben mit Kohlenoxydgas füllt, welches durch eine Glasröhre hineingeleitet wird, die ihrer ganzen Länge nach mit Chlorcalcium angefüllt ist, damit dieses die Feuchtigkeit des Gases einsauge. Der Glaskolben wird hierauf noch einmal ausgepumpt, um ihn von der atmosphärischen Luft zu befreien, welche nach dem ersten Auspumpen zurückgeblieben ist und sich mit dem einströmenden Gase vermischt hat. Ist diess geschehen, so lässt man so viel Kohlenoxydgas in den Kolben, dass er zur Hälfte damit

angefüllt wird, füllt ihn sodann vollends mit Chlorgas voll, welches ebenfalls durch eine Glasröhre mit Chlorcalcium geleitet werden muss, schliesst endlich den Hahn, und setzt den Kolben eine kleine Weile dem Sonnenscheine aus. Hat das Gas seine Farbe verloren, so kann man noch $\frac{1}{4}$ vom Volumen des Kolbens Chlorgas zusetzen und dann den Kolben vollends mit Kohlenoxydgas anfüllen, worauf noch eine neue Quantität Chlorkohlenoxydgas im Sonnenscheine gebildet wird. Wenn man kein völlig genaues Maass hat, thut man immer am besten, einen kleinen Ueberschuss von Kohlenoxydgas anzuwenden, indem der Charakter des Gases dadurch nicht verändert wird.

Das gewonnene gasförmige Chlorkohlenoxyd hat ein specifisches Gewicht von 3,438. Alkohol nimmt davon sein 12faches Volumen auf, zerlegt es nicht, und nimmt seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack an. Vom Wasser dagegen wird dieses Gas in wenigen Augenblicken zersetzt; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure, die vom Wasser aufgenommen wird, und wenn das Volumen des zugegossenen Wassers nicht zu gross war, so bleibt ein eben so grosses Volumen kohlensaures Gas zurück, als das Chlorkohlenoxydgas vorher einnahm.

Das Chlorkohlenoxydgas verbrennt weder mit Wasserstoffgas, noch mit Sauerstoffgas; aber mit beiden zugleich vermischt, lässt es sich durch den elektrischen Funken entzünden, und verwandelt sich dabei in Kohlensäure- und Chlorwasserstoffsäuregas.

Wird dieses Gas der Einwirkung verschiedener Metalle ausgesetzt, und zwar selbst solcher, die sonst nicht eine ausgezeichnet starke Verwandtschaft haben, z. B. Arsenik und Antimon; so wird dennoch das Chlorkohlenoxydgas durch die Metalle zerlegt und zu Kohlenoxyd reducirt, weil das Chlor zu dem Metalle eine stärkere Verwandtschaft als zum Kohlenoxyd hat. Es wird dabei ein Chlormetall gebildet. Wirkt hingegen das Gas auf oxydirte Metalle, so wird dasselbe, nach der verschiedenen Natur der letztern, entweder völlig absorbirt, oder es entsteht ein Chlormetall, und es bleibt Kohlensäuregas zurück, von demselben Volumen wie das Chlorkohlenoxydgas.

Mischt man dieses Gas mit Ammoniakgas, so condensiren sich auf 1 Volumen des ersteren 4 Volumen des letzteren, und es wird ein wasserfreies Doppelsalz mit Ueberschuss an Ammoniak gebildet, welches vom Wasser zersetzt wird, und dabei neutrales Chlorammonium erzeugt, welches sich von dem kohlensauren Ammoniak, so wie vom überschüssigen Ammoniak, abscheiden lässt.

Das Chlorkohlenoxydgas besteht in 100 Th. aus 28,3 Th. Kohlenoxyd und 71,7 Th. Chlor, entsprechend 1 Atom Kohlenoxyd und 1 Doppelatom Chlor. Sein Atom kann durch $\dot{C} + Cl$ repräsentirt werden, und wiegt 619,092.

Chlorkohlenoxyd mit Chlor - Unterschwefliger Säure. Diese sonderbare Verbindung wurde 1812 von Marcet und mir gemeinschaftlich entdeckt. Wenn man 1 Gewichtstheil Schwefelkohlenstoff mit ungefähr 16 Gewichtstheilen eines Gemenges concentrirter Salpetersäure und concentrirter Chlorwasserstoffsäure in einem unvollkommen verschlossenen Gefässe übergiesst, so wird derselbe erst röthlichgelb, fängt dann an, eine grössere Consistenz und hellere Farbe anzunehmen, und nach Verlauf von 2 bis 3 Wochen hat er sich in eine weisse krystallinische Masse verwandelt, die im äusseren Ansehen dem Campher gleicht. Man erhält diese noch schneller, wenn man Schwefelkohlenstoff der Einwirkung von feuchtem Chlorgas aussetzt. Wenn das Chlor trocken ist, wird sie nicht gebildet, weil dieses dann vom Schwefelkohlenstoff eingesogen wird und durch Hitze wieder daraus vertrieben werden kann.

Diese weisse Masse ist eine wasserfreie Verbindung von Chlor, unterschwefliger Säure und Kohlenoxyd. Sie hat einen scharfen, unangenehmen Geruch, der einige Aehnlichkeit mit dem Geruche des Chlorschwefels besitzt. Sie schmeckt brennend und nachher säuerlich, wirkt aber nicht auf trocknes Lackmuspapier. Auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, röthet sie dasselbe in wenigen Augenblicken sehr stark. Sie schmilzt in der Wärme sehr leicht, und krystallisirt während des Abkühlens und Gerinnens. Bei höherer Temperatur lässt sie sich leicht überdestilliren, ohne dabei verändert zu werden. In verschlossenen Gefässen sublimirt sie sich an den Wänden, ganz wie der Campher, und bildet dabei kleine, farblose, wasser-

helle Krystalle, welche Würfel zu sein scheinen. Sie wird in Wasser nicht aufgelöst, und wenn man sie mit Wasser erhitzt, so streicht ein grosser Theil davon in Dämpfen durch das Wasser, während ein geringer Theil davon zerlegt wird, indem Chlorwasserstoffsäure und schweflige Säure sich in dem Wasser auflösen, die Kohlensäure aber in Gasgestalt entweicht. Lässt man sie lange mit Wasser in Berührung, so wird sie nach und nach zersetzt und das Wasser sauer.

Sie löst sich in Aether, Alkohol, in fetten und flüchtigen Oelen und in Schwefelkohlenstoff auf. Die Auflösung in Alkohol schmeckt scharf sauer und zugleich höchst unangenehm. Mischt man sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol, so entsteht anfangs kein Niederschlag, sondern erst nach einigen Augenblicken, nimmt aber dann allmählig zu. Legt man ein Stück Zink in die Alkohol-Solution, so wird dasselbe unter Entwickelung eines Gases aufgelöst, dessen Geruch unerträglich stinkend ist. Mischt man die Alkohollösung mit Wasser, so wird der grössere Theil des aufgelösten Körpers wieder niedergeschlagen. Aetzkali löst denselben langsam auf und ohne Rückstand. Die Lösung enthält dann Kali in Verbindung mit schwefliger Säure und Kohlensäure, nebst Chlorkalium. In Dampfgestalt über glühendes metallisches Eisen geleitet, wird sie gleichfalls zerlegt und erzeugt Chloreisen und Schwefeleisen, während ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd in Gasform entweicht.

Dieser Körper enthält 4 Volumen Chlor, 2 Vol. Sauerstoff, 1 Vol. Schwefel und 1 Vol. Kohlenstoff. In 100 Th. besteht er aus 64,96 Th. Chlor, 14,68 Sauerstoff, 14,76 Schwefel und 5,60 Kohlenstoff. Es ist schwierig, zu sagen, auf welche Weise die vier Elemente darin verbunden enthalten sind. Am wahrscheinlichsten ist er als eine Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit einer entsprechenden Schwefelverbindung zu betrachten, die man Chlor-Unterschweflige Säure nennen könnte. Sein Atom kann durch $\dot{S}\bar{C}l + \dot{C}\bar{C}l$ vorgestellt werden.

VIII. Borsäure.

Diese Säure findet sich in der Natur theils frei, theils mit Akalien oder Erden verbunden, besonders aber mit dem

Natron, in welcher letztern Verbindung sie das im Handel unter dem Namen Borax vorkommende Salz bildet. Freie Borsäure findet man auf der Insel Volcano und in der Gegend von Toscana, bei Sasso (woher sie bei den Mineralogen den Namen Sassolin erhalten hat) in Gruben und Sümpfen, am Abhange einiger Anhöhen. Unter diesen Gruben ist der *Lagone cerchiajo* auf dem *Monte rotondo* die grösste, ungeachtet sie nur 10 Klaftern lang und 7 Klaftern breit ist. Um diese Wasserbehälter herum strömen aus dem Berge Dämpfe aus, die, wie das Wasser der Sümpfe selbst, Borsäure enthalten, welche von borsaurem und schwefelsaurem Ammoniak, Eisenvitriol, Gyps u. m. a. Salzen verunreinigt ist. Im Erdboden rund umher, und besonders am Rande der Gruben, wittert ein Salz aus, dessen Hauptmasse Borsäure ist, das aber zugleich Ammoniaksalze enthält, die mit borsaurer und schwefelsaurer Thonerde und mit Eisenoxyd gemengt sind.

Gewöhnlich erhält man die Borsäure aus dem Borax, der in 4 Theilen kochenden Wassers aufgelöst, filtrirt und mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure gemengt wird. Diese verbindet sich mit dem Natron zu Glaubersalz, und die Borsäure krystallisirt beim Abkühlen. Sie wird dann herausgenommen, auf Löschpapier von der anhängenden Mutterlauge befreit, von Neuem in kochend heissem Wasser aufgelöst und wieder krystallisirt. Sie enthält dessen ungeachtet noch Schwefelsäure, und zwar wahrscheinlich chemisch gebunden; um sie davon zu befreien, muss die Borsäure bei Glühhitze in einem Platintiegel geschmolzen, dann wieder aufgelöst und umkrystallisirt werden. Sie schiesst in glänzenden Schuppen an, ist fett im Anfühlen, hat keinen Geruch und einen schwachen, kaum säuerlichen Geschmack. Das Lackmuspapier wird davon schwach geröthet. Sie wird in 25,66 Theilen Wasser von + 20 aufgelöst, ist aber in 2,97 Theilen kochendem Wasser löslich. In Verbindung mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, und ein geringer Theil der Borsäure kann damit sublimirt werden. Für sich selbst ist sie feuerbeständig und schmilzt vor dem Glühen zu einem Glase, das man im Wasser auflösen kann. Indem die geschmolzene Borsäure zu Glas erstarrt, bekommt sie viele Sprünge, und nach Dumas's Beobachtung, ist bei Entstehung eines jeden Sprunges im

Dunkeln ein momentaner Lichtschein zu bemerken, was ein elektrisches Phänomen zu sein scheint, ähnlich demjenigen, welches man bemerkt, wenn man ein an einer Kante gespaltenes Kartenblatt rasch von einander reisst.

Das specifische Gewicht der geschmolzenen Säure ist 1,83, das der krystallisirten aber beträgt 1,480. Sie löst sich im Alkohol auf, und die Lösung brennt mit einer schönen grünen Flamme. Die Auflösung färbt das Curcumäpapier braun, ganz wie ein Alkali, und die Farbe wird durch Verdunstung des Alkohols noch brauner. Die Borsäure verflüchtiget sich mit den Dämpfen des Alkohols, wie mit denen des Wassers, und der überdestillirte Alkohol enthält bedeutend viel Borsäure. Sie ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur eine der schwächsten Säuren, treibt aber in der Glühhitze die meisten flüchtigeren Säuren aus.

Die krystallisirte Borsäure ist wasserhaltige Borsäure mit Krystallwasser. Bei einer gelinden Hitze verliert sie das letztere und verwittert, und bei nicht viel höherer Temperatur geht selbst das, mit der Säure als Basis näher verbundene Wasser verloren. Geschmolzene Borsäure nimmt Wasser aus der Luft auf und zerfällt in offenen Gefässen von selbst. 100 Theile krystallisirte Borsäure enthalten 43,62 Th. Wasser.

Die Borsäure besteht aus 100 Th. Bor, verbunden mit 220,307 Th. Sauerstoff, oder in 100 Th. aus 31,22 Th. Bor und 68,78 Th. Sauerstoff. Die Borsäure verbindet sich mit Salzbasen in so vielen Verhältnissen und mit so geringen Affinitäten, dass es schwer ist, zu bestimmen, welche von diesen Verbindungen man für die neutrale oder gerade gesättigte halten soll. Wir nehmen indess den Borax (das natürliche borsaure Natron), und wahrscheinlich mit der grössten Richtigkeit, für ihre neutrale Verbindung mit Natron an, und darin ist die Sättigungscapacität der Borsäure $\frac{1}{6}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 11,468. Aus diesem Grunde nehmen wir an, dass das Atom der Borsäure aus 2 Atomen Bor und 6 At. Sauerstoff zusammengesetzt sei. Wir bezeichnen es mit $\overset{:::}{\text{B}}$, es wiegt 872,409. Die krystallisirte Säure enthält auf 1 At. Borsäure 6 At. Wasser, $= \overset{:::}{\text{B}} + 6\,\dot{\text{H}}$. Ihr Atom wiegt 1547,29. Es giebt indessen auch borsaure Salze, in welchen sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis verhält wie 12, 6, 4, 3 und 2 zu 1.

Die Borsäure wird in der Medicin gebraucht, und wurde von den älteren Pharmaceuten *Sal sedativus Hombergii* genannt. Die natürliche Borsäure aus Italien wird zur künstlichen Bereitung von Borax benutzt.

IX. Kieselsäure.

Die Kieselsäure macht den häufigsten Bestandtheil der festen Masse unseres Erdkörpers aus. Sie ist der Hauptbestandtheil einer grossen Menge Mineralien, unter andern des Feuersteins, Sandsteins, Bergkrystalls, Amethysts, Calcedons, Carneols, Achats, Opals, Chrysoprases u. s. w. Ihre Eigenschaften und ihr Verhalten gegen andere Körper wurden zuerst von dem unvergesslichen Bergman erforscht.

Die Kieselsäure kommt ziemlich rein im Bergkrystall, auch im weissen, sogenannten Milchquarz, vor, worin sie nur durch eine unwägbare Spur von Eisenoxyd verunreinigt ist. Bei Anwendung dieser Säure zu chemischen Versuchen muss man sie jedoch gewöhnlich durch Kunst erst von allen zufälligen Beimengungen reinigen. Man erhält sie vollkommen rein, und zugleich im höchsten Grade der Vertheilung, aus der gallertartigen Kieselsäure, die sich bei Zersetzung des Fluorkieselgases mit Wasser bildet. Man wäscht diesen Niederschlag einigemal mit Wasser aus, trocknet ihn und glüht ihn nachher bei gelinder Hitze, um die letzten Spuren von Fluorkiesel auszutreiben. Die so erhaltene Kieselsäure ist so locker und leicht, dass sie vom leisesten Hauch weggeweht wird.

Ausserdem pflegt man sie auch aus kieselhaltigen Mineralien, z. B. Quarz, Sand, Feldspath u. m. a., darzustellen, und zwar durch folgendes Verfahren: Das fein gepulverte Mineral wird entweder mit seinem 4fachen Gewichte kohlensauren Kali's zusammengeschmolzen, oder man bringt in einem Platintiegel das leichter schmelzbare Gemenge von gleichen Theilen kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron zum Schmelzen, und trägt nun nach und nach das Mineralpulver in die geschmolzene Masse ein. Hierbei entsteht jedesmal ein Aufbrausen von der entweichenden Kohlensäure. Sobald diess, beim Einschütten neuer Antheile, aufhört, lässt man die Masse erkalten und löst sie in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf,

welche sowohl die Kieselsäure als das Alkali aufnimmt. Nach dem Filtriren wird die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet. Nach völliger Austrocknung der Salzmasse, befeuchtet man sie mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, um die möglicher Weise abgesetzten Spuren von Eisenoxyd und Thonerde wegzunehmen, und wäscht nach Verlauf von einigen Stunden die saure Masse mit heissem Wasser aus. Die Kieselsäure bleibt dann zurück. Sie wird getrocknet und geglüht.

Dieses Verfahren gründet sich auf eine Eigenschaft der Kieselsäure, die sie mit der Phosphorsäure gemein hat, nämlich zwei isomerische Modificationen zu bilden, von denen die eine, die durch Verbrennung des Kiesels unmittelbar hervorgebracht wird, die Eigenschaft besitzt, auf nassem Wege nicht auflöslich zu sein, so wie die damit gebildeten Verbindungen meistens selbst nicht von den stärksten Säuren zersetzt werden. Durch die Behandlung mit dem Alkali im Schmelzen wird nun die Kieselsäure nicht allein von den Basen, womit sie verbunden war, abgeschieden, sondern sie selbst geht dabei in eine andere isomerische Modification, in ᵇKieselsäure, über, ausgezeichnet durch die Eigenschaft, in Säuren, und selbst in nicht unbedeutender Menge in Wasser, auflöslich zu sein. Indem das neu gebildete kieselsaure Alkali mit verdünnter Salzsäure zersetzt wird, löst sich die Kieselsäure auf; allein beim Verdunsten der letzteren geht die Kieselsäure allmählig in ihre ursprüngliche Modification über, gesteht dabei zuweilen, gleich einer Leim-Auflösung, zu einer zitternden Gallerte, und ist dann nach völliger Eintrocknung sowohl in Säuren als in Wasser unlöslich.

Die ᵃKieselsäure ist in diesem Zustande weiss, pulverförmig, rauh im Anfühlen, knistert zwischen den Zähnen, und ist im Wasser, in Säuren und den meisten Flüssigkeiten in der Regel vollkommen unlöslich. Ihr specifisches Gewicht ist = 2,66. Sie ist in der strengsten Hitze unserer Oefen unschmelzbar; vor der Flamme einer Weingeistlampe aber, durch welche Sauerstoffgas geblasen wird, schmilzt sie zu einem hellen farblosen Glase.

In der Natur kommt die Kieselsäure häufig krystallisirt vor. Ihre gewöhnlichste Gestalt ist ein sechsseitiges Prisma, mit sechsflächiger Zuspitzung. Zuweilen fehlt das Prisma,

und die Zuspitzungen bilden dann eine doppelt sechsseitige Pyramide.

^{b}Kieselsäure. Man erhält sie auf mehrfache Weise. In ihrem reinsten Zustande bildet sie sich durch Oxydation von Schwefelkiesel auf Kosten von Wasser; es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas und die ^{b}Kieselsäure löst sich im Wasser auf. In concentrirtem Zustand gesteht die Lösung bald zu einer gallertartigen Masse. Man erhält sie ferner, wenn man Fluorkieselgas von Wasser aufsaugen lässt, wobei sich die ^{b}Kieselsäure in Gestalt einer gelatinösen Masse in Menge absondert. Diese Masse ist in Wasser löslich, wiewohl dazu eine grosse Menge erforderlich ist. Die Lösung ist geschmacklos und röthet nicht das Lackmuspapier; beim Verdunsten setzt sie die Kieselsäure in Gestalt einer weissen, erdigen, nicht im Mindesten krystallinischen Masse ab, die von Neuem in Wasser löslich ist. Hatte man die Lösung während des Abdampfens mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure vermischt, so ist die zurückbleibende Kieselsäure in die unlösliche Modification übergegangen. Die feuerbeständigen Alkalien dagegen, sowohl die Hydrate als die kohlensauren, verwandeln auch auf nassem Wege die Kieselsäure in ^{b}Kieselsäure. Kocht man z. B. feingeriebene Kieselsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron, so verwandelt sie sich nach und nach in ^{b}Kieselsäure und löst sich auf. Das kohlensaure Alkali zersetzt sich dabei nicht, und es entwickelt sich kein Kohlensäuregas. Ist die Lösung concentrirt, so gesteht sie beim Erkalten zur Gallerte. Verdünnt man die Lösung mit siedendem Wasser, so bleibt die Kieselsäure, selbst nach dem Erkalten, aufgelöst; erst nach einiger Zeit setzt sich ein wenig ab, wenn das kohlensaure Alkali gesättigt war. Das Alkali in dieser Lösung kann man vollständig mit einer Säure sättigen, ohne dass sich Kieselsäure abscheidet, zum Beweis, dass sie darin nicht vom Alkali, sondern vom Wasser aufgelöst erhalten wird. — Dieser Art der Auflösung scheint sich die Natur zu bedienen, um wenigstens die grösseren Mengen von Kieselsäure aufzulösen, die man in den alkalischen heissen Quellwassern aufgelöst findet. In den nicht alkalischen scheint sie vom blossen Wasser aufgelöst zu sein; denn alle unsere Quellwasser enthalten Kieselsäure, und zuweilen macht sie

die grösste Menge der darin enthaltenen fremden Bestandtheile aus. Nur durch Verdunstung des Wassers lässt sie sich daraus abscheiden. In dem heissen alkalischen Quellwasser von Reikum auf Island fand Klaproth 9 Gran Kieselsäure auf 100 Cubikzoll Wasser; und die kochenden Springquellen des Geyser's auf derselben Insel setzen beim Erkalten und Verdunsten des Wassers auf den Seiten des Kraters eine, häufig opalartige Steinkruste, den sogenannten Kieselsinter oder Kieseltuff, ab, der aus Kieselsäure mit $1\frac{1}{2}$ Procent Thonerde und $\frac{1}{2}$ Procent Eisenoxyd besteht; und endlich, so haben wir triftige Gründe, zu vermuthen, dass der grösste Theil der Bergkrystalle (krystallisirte Kieselsäure), und alle Achate und Calcedone sich aus einer Auflösung in Wasser abgesetzt haben.

Wiewohl die meisten natürlich vorkommenden kieselsauren Salze die Kieselsäure in ihrer unlöslichen Modification enthalten, so giebt es doch auch manche, welche ^{b}Kieselsäure enthalten, und diese bilden eine ganz eigenthümliche Klasse von Mineralien, welche man wegen ihres abweichenden Verhaltens mit der gemeinschaftlichen Benennung Zeolithe bezeichnet hat. Sie werden nämlich auf nassem Wege von den Säuren zersetzt, und lösen sich darin vollständig auf, wenn die Säuren verdünnt genug sind. Einige natürliche kieselsaure Salze gehen durch Schmelzen in ^{b}Kieselsäure über, z. B. das Granatgeschlecht. Es ist nicht das Schmelzen an sich, sondern die Einwirkung der Basen beim Schmelzen, welche hier den Uebergang von ^{a}Kieselsäure in ^{b}Kieselsäure veranlasst.

Nachdem die Kieselsäure durch Schmelzen mit Alkali in ^{b}Kieselsäure übergeführt worden ist, kann sie in Säuren aufgelöst werden; die so erhaltene geschmolzene Masse wird von den Säuren, und besonders von der Chlorwasserstoffsäure, aufgelöst. Beim Verdunsten scheidet sich die Kieselsäure wieder aus, und die Lösung erstarrt anfangs zu einer durchscheinenden, wasserhellen Gallerte, die so steif ist, dass man das Gefäss umwenden kann, ohne dass etwas herausfällt. Diese Gallerte bekommt nachher beim ferneren Abdunsten Risse und wird einem trocknen Gummi ähnlich. Nach völliger Austrocknung bildet die Masse ein weisses Pulver, aus welchem die Kieselsäure weder im Wasser, noch in

Säuren aufgelöst werden kann. Sie enthält in diesem trocknen Zustande einen Antheil Wasser, den sie beim Glühen fahren lässt, aber dieses Wasser ist gleichwohl immer hygroskopisch, und ich habe nicht finden können, dass es eine solche Verbindung der Kieselsäure mit Wasser gebe, welche den wasserhaltigen Säuren entspräche.

Bloss eine einzige Säure löst die trockene oder geglühte Kieselsäure auf, nämlich die Fluorwasserstoffsäure, wovon weiter unten die Rede sein wird.

Die Kieselsäure besteht aus 48,04 Kiesel und 51,96 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist wie die der Borsäure variirend. Als ihre neutralen Verbindungen betrachten wir diejenigen, in welchen die Sättigungscapacität der Kieselsäure $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts ist, d. h. 17,327. Sonst ist die Sättigungscapacität der Kieselsäure in denjenigen kieselsauren Salzen, woraus ein grosser Theil der Mineralien besteht, bisweilen $\frac{1}{6}$ und $\frac{1}{4}$, aber gewöhnlich $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ oder gleich mit dem Sauerstoffgehalt der Säure, ohne dass wir eigentlich sagen können, dass die eine Verbindung mehr neutral sei als die andere. Wir nehmen an, dass die Kieselsäure aus 1 Atom Kiesel und 3 Atomen Sauerstoff besteht. Ihr Atom wird durch $\dddot{Si}$ ausgedrückt und wiegt 577,312.

Die Kieselsäure macht einen wesentlichen Bestandtheil des Glases aus, welches als ein Gemenge von Silicaten oder kieselsauren Salzen von Kali, Natron, Kalk, und bisweilen Eisenoxydul und Bleioxyd, welche zusammengeschmolzen sind, zu betrachten ist. Beim kieselsauren Natron werde ich noch besonders vom Glase und seiner Zusammensetzung sprechen. Ferner ist sie ein wesentlicher Bestandtheil vom Fayence und Porzellan, wovon ich bei der Thonerde das Nähere anführen werde; eben so macht sie einen Bestandtheil des Mörtels aus. Als Bergkrystall, Chrysopras und Opal wird sie, geschliffen, als Schmuck gebraucht, und bildet so die weniger kostbaren Edelsteine. Man schleift auch Calcedon, Carneol und Achat zu verschiedenem Endzwecke, z. B. zu chemischem Behufe, zu harten Reibschalen, Mörsern und Reibplatten. Die verschiedenen Farben, welche die Kieselsäure in diesen Mineralien angenommen hat, rühren von der Einmischung fremder Substanzen her. Die violette Farbe des Amethyst's wird von Manganoxyd verursacht, die

grüne des Chrysoprases von Nickeloxyd, und die rothe des Carneols, nach Gaultier de Claubry's Angabe, von einer kohlehaltigen Substanz, die wie die organischen Produkte durch Glühen zerstörbar ist.

B. Säuren mit zusammengesetztem Radikal.

Seitdem wir den Unterschied zwischen den Erzeugnissen der organischen und unorganischen Natur und die verschiedene Weise, wie ihre entfernteren Bestandtheile unter einander vertheilt sind, näher kennen gelernt, haben wir gefunden, dass dieser Unterschied eigentlich nur darin bestehe, dass in der unorganischen Natur alle oxydirten Körper ein einfaches Radikal haben, dagegen organische Substanzen aus Oxyden mit zusammengesetztem Radikal bestehen. Bei den Pflanzenstoffen ist das Radikal im Allgemeinen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, bei den thierischen Stoffen aber aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gebildet. Eine Säure mit zusammengesetztem Radikal will daher eben so viel sagen, als eine Säure organischen Ursprungs, sie mag übrigens aus dem Thier- oder Pflanzenreiche abstammen.

Bei den Säuren organischen Ursprungs ist es, im Allgemeinen betrachtet, nicht der Fall, dass dasselbe Radikal mehrere Oxydationsstufen hätte, welche in ähnlichen multipeln Verhältnissen zunehmen, wie wir es bei den Säuren mit einfachem Radikal kennen gelernt haben; vielmehr finden die Verbindungen nur in einem Verhältnisse statt, und wenn man denselben Sauerstoff zu entnehmen oder zuzusetzen versucht, so wird zugleich das Verhältniss zwischen den Bestandtheilen der Radikale selbst verändert und ein ganz neuer Körper hervorgebracht. Indessen kann man hierüber noch sehr wenig mit Zuverlässigkeit sagen, da bis jetzt noch so wenige von diesen Körpern mit der erforderlichen Genauigkeit analysirt worden sind. Von den bis jetzt analysirten Säuren haben die Ameisensäure, die Citronensäure, die Weinsäure, die Bernsteinsäure und die Galläpfelsäure ein, den gegensei-

tigen Proportionen der Elemente nach ganz gleich zusammengesetztes Radikal, dessen Zusammensetzung mit einem At. Kohlenstoff und einem At. Wasserstoff repräsentirt werden kann. Stellen wir uns nun vor, dass diese bei der Verbindung zu einem At. Radikal zusammengetreten sind, so kann die Zusammensetzung der genannten Säuren, nach den Analysen berechnet, deren Resultate ich bei einer jeden einzelnen Säure angeben werde, auf folgende Weise dargestellt werden:

	Radikal-Atome.	Sauerstoff-Atome.
Citronensäure	1	1
Ameisensäure	2	3
Brenzgallussäure	3	1
Bernsteinsäure	4	3
Weinsäure	4	5

Diese Verhältnisse zeigen folglich, dass wir nun auf ein, von dem eben verlassenen sehr verschiedenes Feld gelangt sind, und dass wir nun schon in die organische Chemie vorgreifen.

Uebrigens können sich Kohlenstoff und Wasserstoff in vielen verschiedenen Verhältnissen zu Radikalen von Säuren verbinden. So z. B. besteht das Radikal der Essigsäure aus 2 Atomen Kohlenstoff und 3 Atomen Wasserstoff, das der Schleimsäure aus 3 Atomen Kohlenstoff und 5 Atomen Wasserstoff, u. s. w.

Die Anzahl der Säuren, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, ist sehr gross, und da man die Benennung Säure auch auf diejenigen Körper auszudehnen angefangen hat, welche die Eigenschaften einer Säure in schwächerem Grade besitzen, so lässt es sich voraussehen, dass ihre Anzahl künftig noch weit ansehnlicher werden wird, wenn man nach näherer Untersuchung der unorganischen Natur die Bemühungen allgemeiner auf die organische richten wird. Da der vorliegende Theil des Lehrbuches sich eigentlich mit der unorganischen Chemie beschäftigen soll, so gehörten die Säuren mit zusammengesetztem Radikal wohl nicht hierher; weil indessen das Studium der unorganischen Chemie die Bekanntschaft mit mehreren nothwendig macht, so werde ich die vorzüglichsten davon anführen.

Die **Säuren organischen Ursprungs** theilen sich in

Ansehung ihrer Eigenschaften in 2 Klassen, nämlich in starke und schwache. Die starken Säuren haben im Allgemeinen eine einfachere Zusammensetzung, eine grössere Sättigungscapacität, und wo sie auch in der organischen Natur vorkommen, oder aus deren Produkten ausgezogen werden mögen, so machen sie doch immer eine und dieselbe chemische Substanz aus. Manche von ihnen wetteifern in den Verwandtschaftsgraden mit den stärkeren Mineralsäuren; allein es ist unmöglich, den Grund einzusehen, warum die eine stärker, als die andere, ist. In der unorganischen Natur beruht die Verwandtschaft einer Säure vorzüglich auf ihrem Radikale; hier hingegen sind die Radikale immer dieselben, nur in ihrem Verhältnisse abwechselnd, und zwar auf solche Weise, dass man deutlich sieht, dass keiner von den Bestandtheilen irgend einen besonderen Antheil an dem Grade der Verwandtschaft hat, sondern dass dieser auf der eigenthümlichen Modification beruht, welche das Radikal bei der Entstehung des oxydirten Körpers in der organischen Natur erlitt, und welche sich bei Vereinigung seiner Bestandtheile in anderen Verhältnissen verändert.

Die schwachen Säuren haben, ungeachtet die Anzahl ihrer Elemente dieselbe ist, eine verwickeltere Zusammensetzung; ihre Sättigungscapacität ist gering, und jede unter ihnen wird von verschiedenen organischen Körpern mit kleinen Abweichungen in ihren Eigenschaften hervorgebracht, so dass sie, wie die organischen Körper selbst, Verschiedenheiten zeigen, wodurch sie zu Arten eines Geschlechts werden. So gehört z. B. der sogenannte Gerbstoff zu dieser Klasse, dem zwar der deutlich saure Geschmack mangelt, der aber alle Merkmale einer Säure besitzt, indem er das Lackmuspapier röthet, und mit Alkalien, Erden und Metalloxyden eigentliche Salze von mehreren Sättigungsgraden hervorbringt. Allein jede gerbstoffhaltige Pflanze erzeugt eine besondere Art des Gerbstoffs, so dass der Gerbstoff der Eichenrinde, der Chinarinde, des Kino u. s. w. eben so viele verschiedene Arten einer gemeinschaftlichen Gattung bildet.

Ueberhaupt wird man, wenn die Bestimmung, ob ein Körper zur Klasse der Säuren gehöre, von dem Verhalten desselben zu den Alkalien, Erden und Metalloxyden abhängig gemacht wird, finden, dass, mit Ausnahme der sogenann-

ten vegetabilischen Salzbasen, es unter den Produkten des Gewächsreiches kaum ein einziges giebt, welches nicht mit einigem Grunde zu den Säuren gerechnet werden, oder nicht mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden sich verbinden und in diesen Verbindungen die Rolle einer Säure spielen könnte.

Ich werde hier die merkwürdigsten von denjenigen Säuren, welche überall in derselben Modification vorkommen, beschreiben und ihre Zusammensetzung sowohl nach den relativen Atomen der Bestandtheile als nach Hunderttheilen angeben, in sofern diese bekannt ist; dagegen werde ich die theoretischen Untersuchungen über die Fragen: wie dieselben zusammengesetzt betrachtet werden können, und wie es komme, dass Körper, die einander ihrer quantitativen Zusammensetzung nach ganz nahe kommen, in allen ihren übrigen Merkmalen so ganz von einander abweichen können, in der organischen Chemie abhandeln.

Die Säuren mit zusammengesetztem Radikal kommen theils fertig gebildet in den organischen Körpern vor, theils werden sie erst nach deren Absterben, oder aus den Produkten der organischen Körper erzeugt. So wird z. B. die Essigsäure durch Gährung, die Schleim- und Oxalsäure durch Behandlung mit Salpetersäure, die Essigsäure, die Cyansäure, die brenzlichen Säuren durch trockene Destillation u. s. w. hervorgebracht; es ist aber auch oft der Fall, dass eine solche Säure, die wir gewöhnlich durch Hülfe der Kunst hervorbringen, auch im lebenden organischen Körper sich vorfinden kann.

1. Essigsäure.

Die Essigsäure wird nur von organischen Körpern gebildet, kann aber auf viele verschiedene Arten entstehen. In grösster Menge erhält man sie durch eine Art der Gährung, welche die saure oder Essiggährung genannt wird. Sie bildet sich ausserdem durch trockene Destillation der Pflanzen- und Thierstoffe, oder durch Einwirkung der Mineralsäuren auf dieselben; ferner durch den Vegetationsprozess, durch das Verwesen der Dammerde auf sumpfigen Stellen u. s. w. An seinem Orte werde ich hierauf ausführlicher wieder zurückkommen, und werde hier bloss von der Erzeugung

gung

gung der Essigsäure in ihrem vollkommen reinen Zustande sprechen.

Die gewöhnliche, unter dem Namen Essig vorkommende Säure, die durch Gährung gebildet wird, ist mit vielem Wasser verdünnt und von mehreren vegetabilischen Stoffen verunreinigt. Von diesen letztern wird sie durch Destilliren gereinigt; allein der destillirte Essig enthält immer noch sehr viel Wasser, von welchem er ebenfalls befreit werden muss. Die Säure wird daher mit einem Alkali, einer Erdart oder einem Metalloxyde gesättigt, die Verbindung bis zur Trockenheit abgedampft und die Essigsäure sodann durch Schwefelsäure daraus abgeschieden.

Am gewöhnlichsten und vortheilhaftesten pflegt man zur Bereitung der Essigsäure das völlig verwitterte essigsaure Bleioxyd (im Handel unter dem Namen Bleizucker bekannt) anzuwenden. Man legt dasselbe in eine tubulirte Glasretorte, übergiesst es ungefähr mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts, oder noch etwas weniger concentrirter Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht, und rührt die Masse sodann mit einer Glasröhre gut um, damit das Bleisalz und die Säure auf allen Punkten unter einander gemengt werden. Die Retorte muss vorher an eine trockene Vorlage angepasst und die Fugen mit nasser Blase verbunden werden; diese auch ziemlich wieder trocken sein, ehe man Salz und die Säure hineinbringt. Man stellt hierauf die Retorte in ein Wasserbad und senkt sie so tief wie möglich in das kochende Wasser ein, oder man trifft dabei eine solche Einrichtung, dass die Retortenkugel von dem Dampf des kochenden Wassers umgeben wird, wodurch die Destillation bedeutend rascher geht. Wenn sich die Schwefelsäure mit dem Bleioxyd verbindet, lässt sie ihr gebundenes Wasser fahren, welches von der Essigsäure aufgenommen wird, und mit welchem diese in Gestalt wasserhaltiger Essigsäure überdestillirt. Aller angewandten Vorsicht ungeachtet wird die übergegangene Essigsäure doch immer mit ein wenig schwefliger Säure vermischt, und nimmt davon den Geruch an. Man kann sie davon reinigen, wenn man ihr einen ganz geringen Antheil braunes Bleisuperoxyd zusetzt, welches mit seinem überschüssigen Sauerstoff die schweflige Säure in wenigen Augenblicken in Schwefelsäure verwandelt, die mit dem Bleioxyde zu einem in Essigsäure unlöslichen Salze verbunden

bleibt. Wenn der erste Zusatz, nachdem er aus dem Braunen in's Weisse übergegangen ist, den Geruch noch nicht weggenommen hat, so setzt man noch einen zweiten Antheil zu, und schüttelt die Säure damit um. Sobald man bemerkt, dass der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist und der Geruch der Essigsäure rein und scharf hervortritt, so wird die letztere von dem Bleioxyde abgefüllt, weil bei längerem Zusammenbleiben der Ueberschuss an Sauerstoff im Bleisuperoxyde durch die Essigsäure ausgeschieden und das Bleioxyd aufgelöst wird. Will man völlig überzeugt sein, dass die Säure kein Blei mehr enthalte, so muss man sie noch einmal umdestilliren; wird sie aber bloss als Riechmittel gebraucht, so ist diess unnöthig.

Soll diese Säure im höchsten Grade concentrirt dargestellt werden, so muss das dazu anzuwendende Bleisalz gehörig verwittert sein. Diess lässt sich zwar in trockener Luft von $+30^{0}$ bis 40^{0} Wärme bewirken, erfordert aber eine lange Zeit; und versucht man, es durch Wärme zu unterstützen, so schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, und verwittert alsdann noch schwieriger, abgerechnet, dass es leicht brenzlich wird. Es ist daher das Beste, wenn man Gebrauch von einer Luftpumpe machen kann, um das feingeriebene Bleisalz im luftleeren Raume verwittern zu lassen, in welchem man zugleich in einem flachen Gefässe concentrirte Schwefelsäure aufgestellt hat, auf ähnliche Art, wie Th. I. pag. 67. angeführt wurde. Das Salz verliert da in 24 bis höchstens 36 Stunden sein Krystallwasser, und zerfällt zu einem feinen Mehle. Sollte man glauben, die Verwitterung sei nicht recht vollkommen von statten gegangen, so kann man sie noch dadurch vollenden, dass man das herausgenommene Pulver noch eine Stunde lang bei 100^{0} der freien Luft aussetzt, weil es nun nicht mehr schmilzt. Bei der Destillation ist es auch am rathsamsten, keine Schwefelsäure im Ueberschusse zuzusetzen, weil dieselbe gewöhnlich von der Essigsäure grossentheils zu schwefliger Säure reducirt wird. Uebrigens ist es nicht genug, das Bleisalz wasserfrei angewendet zu haben; auch die Schwefelsäure muss in ihrem höchsten Grade von Concentration sein, und daher vor der Anwendung zur Abscheidung alles überschüssigen Wassers eine Zeit lang gekocht werden.

Im Grossen wird nun die höchst concentrirte Essigsäure zu so billigem Preise dargestellt, dass es wohl in der Regel dem Chemiker nicht mehr die Mühe lohnen möchte, sich auf die eben beschriebene Weise diese Säure im Kleinen zu verschaffen. Sie wird im Grossen aus essigsaurem Natron gemacht, einem Salze, welches sehr leicht sein chemisch gebundenes Wasser verliert, und dessen Bereitung einen Theil der Reinigungsoperation ausmacht, welche in den Holzverkohlungs-Fabriken zur Darstellung der Essigsäure aus dem sogenannten Holzessig angewandt wird. 100 Th. vollkommen ausgetrocknetes, wasserfreies essigsaures Natron werden mit 60 Th. gekochter Schwefelsäure vermischt und bei gelinder Wärme im Sandbad destillirt. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure führt bei dieser Methode nicht den Uebelstand wie bei der Anwendung von essigsaurem Bleioxyd mit sich, weil sich damit saures schwefelsaures Natron bildet, dessen überschüssige Säure auf die Essigsäure erst bei einer Temperatur zersetzend einwirkt, wobei die Essigsäure schon übergegangen ist. So wie die Schwefelsäure mit dem Salze vermischt wird, erhöht sich die Temperatur des Gemisches in dem Grade, dass die Essigsäure sogleich überzudestilliren anfängt.

Es ist bis jetzt eben so wenig gelungen, die Essigsäure im wasserfreien Zustande darzustellen, wie die Salpetersäure, Chlorsäure u. m. a., und der höchste Grad der Concentration, welchen wir dieser Säure geben können, ist der, worin sie nur so viel Wasser enthält, als dasjenige Wasser beträgt, welches (wie bei den vorher beschriebenen Säuren) die Stelle eines andern oxydirten Körpers vertritt, und welches bei der Essigsäure 14,89 Procent beträgt.

Die Vorschriften, welche man ehemals für die Darstellung der concentrirten Essigsäure im Allgemeinen anwandte, gingen meist darauf aus, auch den Zutritt dieses Wassers abzuhalten, ohne welches aber die Säure gar nicht zu erhalten ist; auch wird bei allen diesen Bereitungsarten ein Theil der Säure zerlegt, um das nöthige Wasser für einen anderen Theil derselben zu liefern, und was dabei von den Bestandtheilen der Säure übrig bleibt, bildet eine eigene, von Chenevix entdeckte, brennbare, spirituöse Flüssigkeit, die man Brenzessiggeist (*Spiritus pyro-aceticus*) nennt, und wodurch die Essigsäure verdünnt wird.

Die gewöhnlichsten Vorschriften zur Bereitung der Essigsäure, die man ehemals in den Lehrbüchern angab, waren folgende:

1) Man brachte krystallisirtes essigsaures Kupferoxyd in eine Glasretorte und trieb daraus durch Destillation die Säure aus. Diese Krystalle enthalten zwar diejenige Menge Wasser, welche die Säure bedarf; allein dieses Wasser geht schon bei einer Temperatur fort, bei welcher die Säure noch nicht abgeschieden wird, und ist daher schon entwichen, wenn die Säure sich erst zu verflüchtigen anfängt, daher hierbei auf Kosten der Säure Wasser und Brenzessiggeist gebildet wird. In der Retorte blieb ein Gemenge von Kohle, Kupferoxydul und metallischem Kupfer zurück; im Halse derselben sass gewöhnlich ein weisses oder grünliches Sublimat von essigsaurem Kupferoxydul, und die Säure war oft von übergegangenem Kupfersalze grünlich.

2) Man vermischte wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd mit verwittertem essigsauren Bleioxyd und destillirte das Gemenge. Die erhaltene Säure war gewöhnlich brenzlich und enthielt viel schweflige Säure.

3) Man vermischte 3 Theile verwittertes essigsaures Natron mit 8 Th. geschmolzenem und dann fein geriebenem sauren schwefelsauren Kali, worauf man das Gemenge destillirte. Das Destillat war aber stark von schwefliger Säure verunreiniget.

Die concentrirte wasserhaltige Essigsäure, welche auch Westendorfischer Essig oder Radikalessig genannt wird, ist farblos und hat einen beissenden, scharf sauren Geschmack und einen eigenthümlichen, stechend sauren, angenehmen und erquickenden Geruch. Bei $+4^0$ bis 5^0 erstarrt sie zu einer, aus breiten Blättern bestehenden krystallisirten Masse, und wenn man beim Destilliren derselben, nach der oben gegebenen Vorschrift, die Vorlage durch Einlegen in Eis abkühlt, so krystallisirt sie gewöhnlich schon in der Vorlage und im Retortenhalse.

Das spec. Gewicht derselben ist = 1,063, wiewohl Richter behauptet, dass, wenn sie mit ihrem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure gemengt und destillirt wird, dasselbe bis 1,07 gehen soll, und wenn man bei der Destillation das zuletzt Uebergehende besonders auffange, diess 1,08 wiegen soll; allein dieses letzte Destillat ist brenzlich und muss über völlig wasserfreies essigsaures Natron umdestillirt werden.

Während einer literärischen Streitigkeit, welche durch Fourcroy's Behauptung, dass die Essigsäure und Ameisensäure einerlei Säuren wären, veranlasst wurde, und wobei man das ganz ungleiche specifische Gewicht beider Säuren in concentrirtem Zustande als Gegenbeweis anführte, wurde von Gehlen die Beobachtung gemacht, dass eine Essigsäure von grösserem spec. Gewichte nicht selten eine geringere Menge Alkali zur Sättigung erfordere, als eine Säure von geringerem Gewichte, und man erklärte dieses aus der verschiedenen Menge Brenzessiggeist, welche bei den verschiedenen Arten der Bereitung in ungleichen Verhältnissen gebildet werden kann. Durch Mollerat's Versuche ist jedoch diese Erscheinung dahin aufgeklärt worden, dass sie ihren Grund in einem anderen Umstande hat. Die höchst concentrirte Essigsäure wird nämlich durch Zusatz einer gewissen Menge Wasser condensirt und gewinnt dadurch an spec. Gewicht; was aber dann darüber zugesetzt wird, vermindert das spec. Gewicht. Das Resultat von Mollerat's Versuchen ist folgendes: Eine möglichst concentrirte Essigsäure von 1,063 spec. Gewichte wurde fortschreitend mit Wasser vermischt und gewogen. Folgende Tabelle, in welcher 110 Theile Essigsäure auf den angegebenen Wassergehalt gerechnet sind, giebt die hierbei aufgefundenen Verhältnisse an;

Essigsäure.	Wasser.	Spec. Gewicht.
110	0,0	1,0630
—	10,0	1,0742
—	22,5	1,0770
—	32,5	1,0791
—	43,0	1,0763
—	55,0	1,0742
—	66,5	1,0728
—	97,5	1,0658
—	108,5	1,0637
—	118,2	1,0630

Wir ersehen daraus, dass das Gewicht der Säure sich bis zu 1,0791 erhöht, und dass bei diesem Gewichte 100 Th. Säure $\left(\frac{100.\ 32,5}{110} =\right)$ 29,545 Theile Wasser aufnehmen. Ich habe schon oben angeführt, dass die concentrirte Säure von 1,063 spec. Gewichte 14,89 Procent Wasser enthält; 29,54 ist aber

nahe das Doppelte dieser Menge, welche hier die Säure unter Wärmeentwickelung als chemisch gebundenes Wasser aufnimmt. Die erste Portion Wasser enthält genau $\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff als die Essigsäure, wie wir in der Folge sehen werden, und wenn dann noch doppelt so viel hinzukommt, so enthalten das Wasser und die Säure gleiche Mengen Sauerstoff. Was noch darüber zugesetzt wird, dient als Lösungsmittel bloss zur Verdünnung der Säure, und vermindert daher das spec. Gewicht derselben.

Die Essigsäure lässt sich leicht entzünden, wenn sie in offenen Gefässen bis zum Sieden erhitzt wird, und brennt mit blauer Flamme, beinahe wie Alkohol. Sie muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, weil sie sonst Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und verdünnt wird. Die concentrirte Essigsäure wird bloss als Riechmittel gegen ansteckende Seuchen und zur Wiederbelebung Ohnmächtiger benutzt. Sie kommt im Handel zuweilen unter dem Namen des sauren Riechsalzes (*Sel de vinaigre*) in kleinen Fläschchen vor. Gewöhnlich sind diese mit schwefelsaurem Kali gefüllt, in dessen Zwischenräume die Säure hineingegossen ist, wodurch sie das Ansehen eines Salzes bekommt. Man glaubte eine Zeit lang, die Säure in dem gewöhnlichen Essig unterscheide sich von der concentrirten, und nannte daher jene: essige Säure (*Acide aceteux*). —

Die Essigsäure besteht aus 47,536 Theilen Kohlenstoff, 5,822 Th. Wasserstoff und 46,642 Th. Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts, d. h. 15,547. Diese Zusammensetzung entspricht 4 Atomen Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff. Ihr Atom wiegt 643,189 und wird durch $\overline{A}$ ausgedrückt. Diesem Zeichen, welches der Anfangsbuchstabe des Wortes Aceticum ist, wurde als kürzerem Ausdruck vor einer zusammengesetzteren Bezeichnungsweise, wie z. B. $C^4 H^6 C^3$ sein würde, der Vorzug gegeben. Auf gleiche Weise wählen wir für die übrigen Säuren mit zusammengesetztem Radikal die Anfangsbuchstaben ihrer Namen, und setzen einen horizontalen Strich darüber, um sie dadurch von den Zeichen der einfachen Körper, welche dieselben Anfangsbuchstaben haben, zu unterscheiden.

Die wasserhaltige Essigsäure von 1,063 besteht aus 1 Atom Essigsäure und 1 At. Wasser, $= \dot{H}\bar{A}$; die von 1,79 spec. Gewicht enthält 3 Atome Wasser, $= \dot{H}^3\bar{A}$.

Man glaubte früher, die Essigsäure enthalte auch Stickstoff, weil man bei der trockenen Destillation von essigsauren Salzen bisweilen Ammoniak erhielt; allein man fand nachher, dass diess von unreinem Salze herrühre. Die Essigsäure wird nur zu einem geringen Theile zerstört, wenn sie destillirt, oder in Gasgestalt durch glühende Glasröhren geleitet wird. Wenn man sie hingegen durch ein glühendes eisernes Rohr leitet oder ein essigsaures Salz destillirt, so wird sie vollkommen zerlegt und in Wasser, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas, und zum grössten Theile in Brenzessiggeist verwandelt, welcher letztere schwerer als Alkohol, aber leichter als Wasser ist, und einen durchdringenden nicht unangenehmen Geruch hat.

Die Essigsäure ist ein Lösungsmittel für mehrere organische Stoffe, zum Beispiel Campher, Pflanzenleim, Gummiharze, Harze, den Faserstoff des Blutes, Eiweiss u. s. w.

2. Weinsäure. (Weinsteinsäure.)

Die Bereitung dieser Säure wurde zuerst von Scheele angegeben. Man erhält sie aus dem Weinstein, einem aus Weinsäure und Kali bestehenden sauren Salze, welches sich im gährenden Weine absetzt. Man bereitet sie am besten auf folgende Weise:

Gereinigter Weinstein (*Cremor tartari*) wird mit Wasser gemengt und bis zum Kochen erhitzt, dann fein geriebene Kreide zugesetzt, so lange als noch ein Aufbrausen stattfindet. 4 Theile gereinigter Weinstein erfordern ungefähr 1 Th. kohlensaure Kalkerde oder Kreide. Die Säure, welche der Weinstein im Ueberschusse enthält, verbindet sich mit der Kalkerde zu weinsaurem Kalke und wird in Gestalt eines weissen Pulvers gefällt. Die übrige Flüssigkeit enthält nun neutrales weinsaures Kali, und sie wird, wenn dieses für Apotheken bestimmt ist, zur Trockne abgedampft und das neutrale Salz krystallisirt. Um die Säure vom Kalke durch Schwefelsäure abzuscheiden, verfährt man auf folgende Weise: Man wiegt, um zuerst die Menge der anzuwendenden Schwe-

felsäure zu bestimmen, eine etwas grössere Menge kohlensauren Kalk ab, als zur Sättigung erfordert wird, und setzt davon dem Gemische des sauren weinsauren Kali's mit Wasser bis zur Neutralisirung zu. Das, was davon übrig bleibt, wird gewogen und zeigt an, wieviel davon aufgegangen ist. Auf 100 Theile angewendeten kohlensauren Kalk nimmt man $97\frac{1}{2}$ Theile Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht, die mit 10- bis 16mal soviel Wasser verdünnt wird. Nach 24stündiger Digestion wird das Gemenge durch Papier filtrirt, der abgesetzte schwefelsaure Kalk mit kaltem Wasser ausgewaschen und das Durchfiltrirte auf einem flachen Glas- oder Porzellangefässe, bei ganz gelinder Wärme, bis zur Syrupsdicke abgedampft. Der Gyps, welcher sich unterdessen allmählig abgesondert, wird abfiltrirt, und die klare Lösung auf einer lauwarmen Stelle der weiteren allmähligen Abdunstung überlassen, wobei die Säure in regelmässigen, klaren Krystallen anschiesst. Diese werden herausgenommen, in etwas kaltem Wasser abgespült, und auf Löschpapier getrocknet. Die zurückgebliebene Flüssigkeit dunstet man von Neuem ab und überlässt sie dem langsamen Krystallisiren, so lange noch etwas krystallisiren will. Die Krystalle, welche gewöhnlich gelb sind, werden von Neuem in reinem Wasser aufgelöst und umkrystallisirt.

Bei diesem Verfahren kann die Säure auf zweierlei Weise verunreinigt werden, nämlich entweder durch zu viele Schwefelsäure, oder durch noch unzerlegten weinsauren Kalk. Im erstern Falle wird die Säure beim Abdampfen leicht braun; auch lässt sich die Schwefelsäure durch Barytsalze oder Bleiessig entdecken, wenn der Niederschlag, welchen diese darin bilden, durch einen Zusatz von Salpetersäure nicht wieder aufgelöst wird. Ein Ueberschuss von unzerlegt gebliebenem weinsauren Kalk benimmt der Säure ihre Krystallisirbarkeit, und man erhält damit einen dicken Syrup, aus welchem nichts anschiesst; durch ein wenig Schwefelsäure lässt sich diesem aber abhelfen.

Es ergiebt sich daraus, dass immer ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure erforderlich ist, wenn man durch dieses Verfahren krystallisirte Weinsäure erhalten will. Wenn die Säure während des Abdunstens braun wird, so kann man

sie durch einen Tropfen chlorsaures Kali oder durch Kochen mit gut durchgebrannter Holzkohle entfärben.

Man kann die weinsaure Kalkerde auch durch Zerlegung des Weinsteins mit Aetzkalk bereiten. Man erhält sie dadurch in grösserer Menge, als durch die Zerlegung mit Kreide; die Masse enthält aber sehr oft einen Ueberschuss von Kalkerde und kohlensaurem Kalk, wesshalb sich die zur Abscheidung der Weinsäure erforderliche Menge Schwefelsäure nicht bestimmen lässt. Das zurückbleibende, durch den Kalk von seiner Weinsäure befreite, Kali enthält einen Antheil von weinsaurem Kalk aufgelöst, durch welchen es die Eigenschaft erhält, dass es, bis zu einem gewissen Grade eingekocht, in der Wärme zu einer undurchsichtigen Gallerte gerinnt, welche beim Erkalten wieder klar und flüssig wird. Endlich, so kann man auch aus dem, bei der obigen Darstellungsweise erhaltenen neutralen weinsauren Kali die Weinsäure gewinnen, indem man dieses Salz mit einer Lösung von Chlorcalcium oder essigsaurem Bleioxyd niederschlägt, und den wohl ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt.

Die Weinsäure krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit schief angesetzter Endfläche. Bei langsamer Krystallisation vergrössern sich zwei der Seitenflächen in der Art, dass die Krystalle tafelförmig werden. In der Luft sind sie unveränderlich und verlieren ihren Wassergehalt nicht, selbst wenn sie bis zum Zersetzen erhitzt werden. Das Wasser kann nur durch Zusatz eines Körpers daraus entfernt werden, zu welchem die Säure eine grössere Verwandtschaft hat. Die Weinsäure ist daher im wasserfreien und isolirten Zustande noch unbekannt. Die krystallisirte enthält 11,85 Procent Wasser, aber kein Krystallwasser.

Die Weinsäure wird durch Destillation leicht zerlegt und giebt dabei Wasser, Essigsäure, brenzliches Oel, kohlensaures Gas, Kohlenwasserstoffgas, und zwei von der Weinsäure ganz verschiedene krystallisirbare Säuren; in der Retorte bleibt Kohle zurück. Je schwächer die Hitze bei dieser Destillation ist, und je langsamer diese geht, um so mehr erhält man von den Säuren, um so mehr Kohle bleibt in der Retorte zurück, und um so weniger Brandöl erzeugt sich. Der Essig, welchen man dabei erhält, riecht und schmeckt

nach dem brenzlichen Oele, und wurde früherhin **brenzliche Weinsäure** genannt.

Die Weinsäure ist in Wasser sehr leicht löslich. 1 Theil siedendheisses Wasser löst 2 Th. krystallisirte Weinsäure auf. Eine verdünnte Auflösung zersetzt sich nach und nach in der Luft, indem sie schimmelt und sich zum Theil in Essig verwandelt. Auch im Alkohol ist die Weinsäure löslich.

Von Salpetersäure wird die Weinsäure in Oxalsäure und Aepfelsäure umgeändert. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zersetzt sie sich, unter Entwickelung von schwefliger Säure. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird sie in eine eigenthümliche Säure umgeändert, welche eine Verbindung von Schwefelsäure mit den Bestandtheilen der Weinsäure enthält. Man erhält diese Säure, wenn man Weinsäure in Schwefelsäure auflöst, nach einigen Stunden die Lösung mit Wasser vermischt, und hierauf mit kohlensaurem Kalk sättigt, wobei sich schwefelsaurer Kalk niederschlägt, aber das Kalksalz der neugebildeten Säure aufgelöst bleibt und krystallisirt erhalten werden kann. Diese Säure gehört zu einer eignen Klasse von Säuren, welche die Schwefelsäure mit vielen anderen Körpern bildet, und worauf ich in der organischen Chemie ausführlicher zurückkommen werde. Die hier erwähnte Säure ist noch nicht weiter untersucht worden.

Die Weinsäure besteht aus 36,81 Th. Kohlenstoff, 3,00 Th. Wasserstoff und 60,19 Th. Sauerstoff, was 4 Atomen Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff entspricht. Ihr Atom wird durch $\overline{T}$ vorgestellt und wiegt 830,709. Ihre Sättigungscapacität ist 12,04 und ist $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Sie hat grosse Neigung, saure Salze und Doppelsalze zu bilden. — Die wasserhaltige krystallisirte Säure besteht aus 1 Atom Säure und 1 At. Wasser, $\dot{H}\overline{T}$.

Die Weinsäure wird in der Färbekunst, in der Medicin, und zur Bereitung von Limonadepulver gebraucht. In der analytischen Chemie dient sie zur Entdeckung von Kalisalzen, in deren concentrirter Auflösung sie einen körnig krystallinischen Niederschlag bildet, welcher saures weinsaures Kali (Weinstein) ist.

Säuren, in welche die Weinsäure durch Einwirkung höherer Temperatur verwandelt wird. Wird Weinsäure

in einer Glasretorte erhitzt, bis sie ungefähr $\frac{1}{10}$ an Gewicht verloren hat, so bleibt eine gelbliche aufgeblähte Masse zurück, die sich, so lange sie heiss ist, in Fäden ziehen lässt, und nach dem Erkalten durchsichtig und gummiartig ist. An der Luft zieht sie allmählig Feuchtigkeit an; wird sie aber mit Wasser übergossen, so quillt sie, indem sie unklar wird, auf, und scheint sich nicht aufzulösen; allein einige längere Zeit mit dem Wasser in Berührung gelassen, wird sie davon vollständig aufgelöst. Es ist diess eine Säure, welche bei der Sättigung mit Basen ganz andere Salze als die Weinsäure giebt*); lässt man sie oder ihre Salze aber eine Zeit lang mit Wasser in Berührung, so nimmt die Säure darin wieder die ursprünglichen Eigenschaften der Weinsäure an. Braconnot, der dieses Verhalten zuerst beobachtete, hält diese Säure für eine isomerische Modification der Weinsäure. Wenn es einerseits sehr möglich ist, dass diess in der That sich so verhält, so ist es doch andererseits durchaus nicht bewiesen, und die Zurückverwandlung in Weinsäure könnte auch darin bestehen, dass von der neuen Säure die Bestandtheile des Wassers auf eine solche Weise gebunden werden, dass sie dadurch die ursprüngliche Zusammensetzung der Weinsäure und damit auch die Eigenschaften derselben wieder erlangt.

Brenzweinsäure (*Acidum pyrotartaricum*). Diese Säure ist von Valentin Rose entdeckt und untersucht worden. Später haben sich damit beschäftigt Vauquelin, Göbel und Gruner und aus des Letzteren Arbeit ist das Folgende entlehnt. Am besten erhält man diese Säure durch eine langsame Destillation der Weinsäure. Auch kann sie aus einigen, besonders den sauren weinsauren Salzen erhalten werden, allein in geringerer Menge. Aus rohem Weinstein, aus weinsaurer Kalkerde und weinsaurer Baryterde erhält man sie nicht.

Das bei dieser Operation in die Vorlage übergegangene

*) Ihre Salze mit Kali und Natron sind gummiartig; mit Kali giebt sie keinen Weinstein, wie die Weinsäure. Ihre Salze mit Kalkerde und Talkerde sind im feuchten Zustande schwerlöslich und erdig, im getrockneten dagegen gummiartig, durchsichtig. In kochendem Wasser schwellen sie auf und bekommen das Ansehen von Kleister.

Destillat wird durch Filtration vermittelst eines nass gemachten Filtrums von dem Brandöl befreit; die filtrirte Flüssigkeit wird hierauf mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt, und das entstandene brenzweinsaure Bleioxyd auf ein Filtrum genommen und ausgewaschen. Es wird hierauf mit Wasser angerührt, und entweder mit verdünnter Schwefelsäure, oder durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zersetzt. In beiden Fällen wird die abgeschiedene Säure vom Wasser aufgelöst, und es bleibt im ersteren Falle schwefelsaures Bleioxyd, und im zweiten Schwefelblei ungelöst. Die mit Schwefelwasserstoffgas abgeschiedene Säure behält hartnäckig einen unangenehmen Geruch. Die wässrige Auflösung der Säure wird im Wasserbade bis zu einer gewissen Concentration abgedampft und dann auf einem flachen Gefässe freiwillig verdunsten gelassen, während dessen sie in Krystallen anschiesst.

Eine andere Bereitungsmethode besteht darin, dass man das Destillat mit kohlensaurem Baryt sättigt, wodurch man eine Lösung von essigsaurem und brenzweinsaurem Baryt erhält. Man concentrirt dieselbe durch Verdunstung, und vermischt sie darauf mit Alkohol, welcher das brenzweinsaure Salz niederschlägt, das essigsaure oder aufgelöst behält. Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen, getrocknet, in Wasser gelöst, und die Baryterde mit Schwefelsäure niedergeschlagen, mit der Vorsicht, dass keine überschüssige Schwefelsäure hinzugesetzt werde, worauf die Flüssigkeit, wie oben, zum Krystallisiren verdunstet wird.

Die erhaltenen Krystalle bilden theils kleine, sternförmig zusammengehäufte vierseitige Nadeln, theils kugelförmig vereinigte kleine Blättchen. Sie sind farblos und durchsichtig, haben keinen Geruch, aber einen angenehm sauren Geschmack. Bei + 100° schmilzt die krystallisirte Säure und verliert 8 Procent Wasser. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer strahligen Masse. Einer Temperatur von + 80° ausgesetzt, verliert sie dieses Wasser, ohne zu schmelzen. Diess ist jedoch nicht ihr ganzer Wassergehalt; sie behält noch 13 Procent zurück, welches sie nur bei der Vereinigung mit einem anderen oxydirten Körper fahren lässt. Bei + 105° raucht sie in der Luft in weissen Dämpfen weg. In einem Platinlöffel rasch erhitzt, geräth sie in's Kochen, lässt sich

dann entzünden und verbrennt mit blauer Flamme. In Destillationsgefässen geht ein grosser Theil der Säure unverändert über, ein anderer aber wird zerstört; die Masse wird dabei dunkler, und hinterlässt ein Harz; in dem Retortenhalse findet man die Säure strahlig krystallisirt, und in der Vorlage zwei Flüssigkeits-Schichten, von denen die untere eine concentrirte Auflösung der Säure in Wasser ist, die obere ebenfalls eine Auflösung der Säure, aber in einer flüchtigen Flüssigkeit, einer Art flüchtigen Oels von süssem Geschmack und angenehmen Geruch.

Bei + 15° wird ein Theil Brenzweinsäure von 3 Th. Wasser aufgelöst. Die wässrige Lösung hat grosse Neigung, sich zu zersetzen. Selbst beim Verdunsten derselben in gelinder Wärme erhält man nur einen Theil der Säure in ungefärbten Krystallen, indem sich ein anderer Theil in eine gelbe zähe Masse verwandelt, wie es scheint, unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäure. Wahrscheinlich geht diese Veränderung durch den Einfluss der Luft vor sich. Auch in Alkohol und Aether ist die Brenzweinsäure löslich. Leitet man Chlor in ihre concentrirte wässrige Lösung, so wird ihre Zusammensetzung verändert. Gruner glaubt, dass sie dabei in Citronensäure umgewandelt werde. Von Salpetersäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst, und erstere kann davon abdunsten, ohne sie zu verändern; aber in der Wärme zersetzen sie einander, es entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure, und ein grosser Theil der Säure wird in eine gelbe Substanz umgeändert. Von Schwefelsäure wird die Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, in der Wärme wird sie zersetzt. Chlorwasserstoffsäure scheint ohne Wirkung darauf zu sein.

Die Brenzweinsäure besteht, nach Gruner's Analyse, aus 41,140 Kohlenstoff, 5,0375 Wasserstoff und 53,3225 Sauerstoff, entsprechend 4 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist 13,455, und ist $\frac{1}{4}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Ihr Atom wiegt 743,1885. Für die sogenannten Brenzsäuren ist bis jetzt noch kein einfaches Zeichen angenommen worden. Es ist bemerkenswerth, dass diese Säure dasselbe Radikal wie die Essigsäure enthält, aber verbunden mit 1 Atom Sauerstoff mehr, als in der Essigsäure. Die bei 100° verwitterte Säure besteht aus 1 At.

Säure und 1 At. Wasser. Der Wassergehalt der krystallisirten Säure stimmt mit keinem einfachen Atom-Verhältniss, und scheint auf einer nicht richtigen Bestimmung zu beruhen.

Eine zweite Brenzweinsäure, die noch keinen besonderen Namen erhalten hat, bildet sich ebenfalls bei der Destillation der Weinsäure. Sie wurde zuerst von Gruner beobachtet. Wird das bei der Destillation der Weinsäure erhaltene Destillat im Wasserbade bis zur Syrupsdicke abgedunstet und alsdann destillirt, so geht zuerst Brenzweinsäure über und zuletzt folgt eine andere Säure, die im Retortenhals in feinen Nadeln krystallisirt. Diese Säure ist im Wasser sehr schwer löslich; in Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen und Essigsäure ist sie leichter löslich; letztere ist die Ursache, dass sie sich in dem bei der ersten Destillation übergehenden Destillat aufgelöst erhält. Sie kann umsublimirt werden. In offenen Gefässen rasch erhitzt, wird sie leicht zerstört unter Zurücklassung von Kohle. Sie ist eine sehr schwache Säure, und aus den Auflösungen ihrer Salze wird sie selbst durch Essigsäure gefällt. Dagegen schlägt sie aus essigsaurem Bleioxyd ein unlösliches krystallinisches Salz nieder. Sie ist noch wenig untersucht.

3. Citronensäure.

Auch diese Säure wurde durch den unvergesslichen Scheele entdeckt. Sie findet sich in verschiedenen Pflanzensäften, z. B. in den Citronen, Tamarinden, unreifen Weinbeeren, Preisselbeeren, Hahnbutten u. m. a. In grösster Menge enthält man sie aus dem Citronensaft, wenn derselbe in zinnernen oder gläsernen Gefässen mit Eiweiss abgeklärt, dann geseiht, nochmals erhitzt und mit fein geriebener Kreide gemengt wird, so lange noch ein Aufschäumen stattfindet. Die im Citronensafte enthaltene Citronensäure verbindet sich dabei mit der Kalkerde zu citronensaurem Kalke, welcher sich niederschlägt. Man bringt ihn auf den Filtrirapparat, und wäscht ihn so lange aus, als das durchgehende Wasser noch gefärbt ist, worauf man ihn trocknet. Die Citronensäure wird daraus durch Schwefelsäure abgeschieden, eben so wie die Weinsäure aus dem weinsauren Kalk. Die erhaltene Säure wird mit derselben Vorsicht zur Krystallisation gebracht, wie ich oben angegeben habe. Ein Ueberschuss von

citronensaurem Kalke hindert das Krystallisiren der Säure. Die Schwefelsäure lässt sich durch Chlorbarium darin entdecken, nicht aber durch Bleiessig, weil das citronensaure Blei in Salpetersäure schwerlöslich ist, und daher vom schwefelsauren nicht unterschieden werden kann. Man nimmt an, dass 7 Quart guter Citronensaft 8 bis 8½ Unzen krystallisirte Citronensäure liefern. — Die gelbe Farbe der Citronensäure kann durch Digeriren mit ein wenig Salpetersäure ohne Veränderung der Säure zerstört werden.

In England, wo die Citronensäure für den Behuf der Kattundruckereien im Grossen bereitet wird, nimmt man auf 10 Pfund mit Citronensaft gesättigter Kreide 9 Pfund Schwefelsäure, von 1,845 specifischem Gewichte, welche mit 56 Pfund Wasser verdünnt wird; der citronensaure Kalk wird mit der Säure ohne Beihülfe äusserer Wärme macerirt. Nach der Zerlegung wird die saure Flüssigkeit abfiltrirt und der Gyps mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das durchfiltrirte saure Liquidum wird über freiem Feuer in einem Bleikessel bis zu 1,13 specifischem Gewichte eingekocht, dann in kleine und flache Kessel ausgegossen, und im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abgedampft. Dabei muss man genau auf den Augenblick Acht haben, wo sich ein Salzhäutchen auf der Oberfläche zu zeigen anfängt, und den Kessel sogleich aus dem Wasser nehmen und zum Abkühlen hinstellen. Nach viermal 24 Stunden ist die Krystallisation vor sich gegangen. Versäumt man, den Kessel beim Entstehen des Salzhäutchens sogleich herauszunehmen, so ist es leicht der Fall, dass die Säure in weniger als ½ Stunde Zeit zu einer kohlschwarzen Masse zusammenbäckt. Die erhaltenen Krystalle sind gelb und müssen 3- bis 4mal umkrystallisirt werden, um farblos zu werden. Die Mutterlauge, aus welcher sie sich ansetzen, ist schwarz. Um die Citronensäure zu benutzen, die noch in ihr vorhanden ist, wird sie mit Wasser verdünnt und wie der Citronensaft mit Kreide behandelt.

Fourcroy machte den Vorschlag, den citronensauren Kalk im Vaterlande der Citronen zu bereiten und ihn von da in andere Länder zu versenden. Ein Engländer versuchte, diesen Vorschlag in Sicilien auszuführen, und bereitete im Jahre 1809 und 1810 ungefähr 500,000 Pfund citronensauren

Kalk. Indessen machte die Untauglichkeit der Einwohner zur Arbeit den Gewinn davon unbedeutend. Die Jahreszeit erschwerte das Trocknen des citronensauren Kalks, und da er nicht ganz trocken geworden war, erhitzte er sich nach dem Einpacken. Die Fabrikanten mussten die Kreide und die Fässer, die in Sicilien nicht gemacht werden konnten, von England kommen lassen, und wahrscheinlich hat die ganze Einrichtung keinen Bestand gehabt.

Man hat vorgeschlagen, den Citronensaft mit einem Alkali zu sättigen, und sodann mit Bleiessig zu fällen; allein der Citronensaft enthält ausser der Citronensäure, auch Aepfelsäure, Gummi und Extraktivstoff, welche sämmtlich vom Bleizucker niedergeschlagen werden, so dass man auf diese Weise keine reine Säure erhalten kann.

Die Citronensäure kann nicht in wasserfreiem Zustande dargestellt werden; allein unter verschiedenen Umständen erhält man sie mit verschiedenem Wassergehalt. Wird eine bei + 100° gesättigte Auflösung von Citronensäure in Wasser langsam erkalten gelassen, so krystallisirt so viel Citronensäure heraus, als das warme Wasser mehr aufgelöst halten konnte, als das kalte. Die hierbei gebildeten Krystalle werden selten regelmässig oder durchsichtig; ihre Form ist nicht bestimmt. In der Luft, selbst bei + 100°, sind sie ganz unveränderlich. Bei etwas höherer Temperatur schmelzen sie zu einem klaren Liquidum, welches beim Erkalten zu einer harten, durchsichtigen und farblosen Masse, wie Glas, erstarrt; sie ist in Wasser wieder auflöslich, und ist unveränderte wasserhaltige Citronensäure. Diese Krystalle enthalten $13\frac{1}{3}$ Procent Wasser, dessen Sauerstoff $\frac{1}{4}$ von dem der Säure ist, und welches sich nicht anders abscheiden lässt, als dass man die Säure an einen andern oxydirten Körper bindet.

Die erkaltete Lösung der Citronensäure, aus welcher man jene Krystalle genommen hat, setzt, wenn man sie auf einem flachen Gefässe freiwillig verdunsten lässt, grosse durchsichtige, wasserklare Krystalle ab. Diese enthalten 17 Procent Wasser, und unterscheiden sich, ausser durch ihr anderes Ansehen und ihre andere Form, auch dadurch von den ersteren, dass sie beim raschen Erhitzen bis zu + 100° in dem in ihnen enthaltenen Wasser schmelzen, dabei die

die Hälfte ihres Wassers verlieren und wieder erstarren. Legt man diese Krystalle an einen trocknen Ort, dessen Temperatur zwischen + 28° und 50° ist, so verwittern sie, werden mehlig und haben endlich die Hälfte des in ihnen enthaltenen Wassers verloren. Sie behalten dabei nur $8\frac{1}{2}$ Procent Wasser zurück, und dieses Wasser kann nur vermittelst eines anderen oxydirten Körpers abgeschieden werden. In den klaren Krystallen ist das Wasser in einem solchen Verhältniss zur Säure enthalten, dass sich der Sauerstoff der letztern zum Sauerstoff des Wassers = 3:1 verhält; in der verwitterten wasserhaltigen Säure aber ist dieses Verhältniss = 6:1. Im Uebrigen ist zwischen der Säure in diesen beiden Arten verschieden wasserhaltiger Säure kein Unterschied zu bemerken, und die wässrigen Auflösungen beider sind von gleicher Beschaffenheit.

Die Citronensäure hat einen scharf, aber angenehm sauren Geschmack, der besonders angenehm in ihren sauren Salzen ist, wie z. B. im zweifach citronensauren Natron. Hierin unterscheidet sie sich von der Weinsäure, welche mit dem sauren Geschmack etwas Bitteres verbindet, was in ihren sauren Salzen noch unangenehmer wird. Wird die verwitterte Citronensäure einer so hohen Temperatur ausgesetzt, dass sie schmilzt, so wird sie unter Kochen und Entwickelung von Wasserdämpfen gelb, und erstarrt beim Erkalten zu einer gelben durchsichtigen Masse. Diese enthält nun keine Citronensäure mehr, sondern eine andere Säure, die sich, nebst einer braunen bitteren, extractartigen Substanz, aus den Bestandtheilen der Citronensäure gebildet hat. Die neue Säure bildet krystallinische Körner, die farblos zu erhalten sind. Sie ist in Aether löslich, bildet mit Natron ein körniges Salz, und gleicht in vielen ihrer Verhältnisse einer Säure, die in Verbindung mit Kalkerde in dem Geschlechte Aconitum vorkommt, und darum Aconitsäure genannt worden ist. Je länger man die Citronensäure schmilzt, um so brauner wird sie, um so mehr braune, extractartige Substanz entsteht, und um so weniger von der neugebildeten Säure.

Bei der Destillation giebt die Citronensäure eine eigene Brenzsäure, Wasser, Brandöl, Essig, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas. In der Retorte bleibt Kohle zurück. Wird die Citronensäure mit einem feuerbeständigen Alkali oder einer

alkalischen Erde genau gesättigt und einer Temperatur zwischen + 180° und 200° ausgesetzt, so wird sie auf eine solche Weise verändert, dass von der Säure eine Quantität Wasser weggeht, die 1 Atom auf 3 Atome Citronensäure ausmacht. Das Salz wird dadurch nicht braun, und kommt es mit Wasser in Berührung, so vereinigt es sich wieder mit derselben Menge der Bestandtheile des Wassers, als es verloren hatte, und wird wieder citronensaures Salz. Was das durch die Hitze veränderte Salz eigentlich sei, hat noch nicht bestimmt werden können. Die sauren Salze der Citronensäure erleiden eine solche Veränderung nicht.

Durch Schwefelsäure wird die Citronensäure in Essigsäure, und durch Kochen mit einer grösseren Menge Salpetersäure wird sie allmählig in Oxalsäure umgeändert; bei Anwendung von wenig Salpetersäure wird sie nicht verändert.

100 Theile Citronensäure erfordern 75 Theile kaltes und 50 Theile kochendes Wasser zur völligen Auflösung. Mit vielem Wasser verdünnt, hat diese Auflösung einen angenehmen sauren Geschmack, kann aber nicht lange aufbewahrt werden, sondern fängt bald an, sich zu zersetzen. Die Citronensäure wird, in Ermangelung frischer Citronen, zur Bereitung von Limonade gebraucht; 2 bis 4 Theile Citronensäure, mit etwas Zucker und Citronenschale versetzt, geben 900 Theilen Wasser einen angenehmen, erfrischenden Geschmack.

Die Citronensäure besteht aus 41,84 Th. Kohlenstoff, 3,42 Th. Wasserstoff, und 54,74 Th. Sauerstoff. Diess entspricht einer gleichen Atomen-Anzahl von jedem Elemente. Da die Sättigungscapacität der Säure in ihren neutralen Salzen $\frac{1}{4}$ von ihrem Sauerstoffgehalt oder 13,685 ist, so folgt daraus, dass auf jedes At. Basis 4 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff in der Säure kommen. Wenn diese dann 1 At. Citronensäure ausmachen, so wiegt dasselbe 730,709. Wir pflegen es mit $\overline{C}$ vorzustellen. — Allein diese Säure kann sich mit Basen in mehreren Verhältnissen verbinden, so dass der Sauerstoff der Säure das 2-, 3-, 4-, 5-, 6- und 8fache vom Sauerstoff der Basis sein kann, und hierunter sind einige von der Art, dass sie sich nicht wohl mit der Annahme von 4 Atomen von jedem Elemente, in einem Atom Citronensäure, in Einklang bringen lassen. Bei ihrer Verbindung mit Wasser haben wir gesehen, dass, wenn sich

der Sauerstoff der Säure zu dem des Wassers = 4:1 verhält, die Säure beim Erhitzen kein Wasser abgeben kann; aber in den Krystallen, worin das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff beider = 3:1 ist, kann sie bei einer ganz gelinden Hitze so viel vom Wasser abgeben, dass zuletzt das Sauerstoff-Verhältniss = 6:1 wird. Da in diesem letzteren Fall der Wassergehalt nicht bei dem Verhältniss bleibt, dass der Sauerstoff in der Säure zu dem des Wassers = 4:1 wird, sondern die Säure so viel Wasser verliert, dass der Sauerstoff der Säure zuletzt das 6fache von dem des Wassers wird, so muss die Säure in den verwitterten Krystallen zum Wasser eine schwächere Verwandtschaft haben, als in denjenigen Krystallen, welche beim Schmelzen kein Wasser verlieren. Eine solche Verschiedenheit in der Verwandtschaft setzt nothwendig auch eine Verschiedenheit der Säure voraus. Hier stellt sich die Ungleichheit heraus, dass in dem einen Falle 1 At. Wasser mit 4 Atomen, und in dem anderen Falle mit 6 Atomen von jedem der Bestandtheile der Säure verbunden ist. — Dem zufolge hat es den Anschein, als könnte das Atom der Citronensäure, nach Umständen, aus 4, 5 oder 6 Atomen von jedem Element zusammengesetzt sein, und als könnten sich die einfachen Atome durch Einwirkung wenig kräftiger Ursachen ohne Widerstand von dem einen Verhältniss zu dem anderen umlegen; dadurch würden dann mehrere Modificationen der Citronensäure entstehen, und zwar von der Art, dass wir sie polymerische nennen würden, oder in welchen die relative Atomen-Anzahl der Elemente dieselbe, die absolute aber verschieden wäre. Nach dieser Ansicht würde die eine Art der Citronensäure-Krystalle bestehen aus 1 At. Citronensäure, die aus 4 Atomen von jedem Elemente zusammengesetzt ist, verbunden mit 1 At. Wasser, und die andere aus 1 At. Citronensäure, welche 6 At. von jedem Element enthält, verbunden mit 2 At. Wasser, von denen das eine weggeht, wenn die Krystalle bei gelinder Wärme verwittern.

Die *Brenzcitronensäure* ist von Lassaigne entdeckt worden. Sie wird erhalten, wenn krystallisirte Citronensäure der trockenen Destillation unterworfen wird. Man erhält dabei ein schweres, brenzliches Oel und ein saures, darüber schwimmendes Wasser. Das Oel enthält sehr viel Säure,

welche entweder durch Auswaschen mit vielem Wasser oder durch Digestion mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali, oder mit Wasser und kohlensaurem Kalk ausgezogen werden kann. Man reinigt die Säure so, dass die braune Auflösung, nachdem sie mit Alkali oder Kalk gesättigt worden ist, mit Blutlaugenkohle behandelt, filtrirt und dann mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wird, worauf man das Bleisalz auswäscht, mit Wasser anrührt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und zum Krystallisiren abgedampft. Die Säure krystallisirt in feinen, zusammengewachsenen Nadeln. Diese Säure wird theilweise zersetzt, wenn man sie zu sublimiren versucht, und theilweise unzersetzt verflüchtigt. 1 Theil Säure ist in 3 Theilen Wasser von + 10° auflöslich, und diese Auflösung hat einen scharf sauren Geschmack. Diese Säure ist auch im Alkohol auflöslich. Sie unterscheidet sich von der Citronensäure dadurch, dass sie mit den meisten Salzbasen auflösliche Salze giebt, und nur die Salze von Bleioxyd und Quecksilberoxydul fällt. L a s s a i g n e hat versucht, die Zusammensetzung und Sättigungscapacität dieser Säure zu bestimmen. Er fand darin 47,5 Kohlenstoff, 43,5 Sauerstoff und 9 Wasserstoff; aber die Sättigungscapacität fiel für verschiedene Basen verschieden aus, z. B. für Bleioxyd 7,38, für Baryterde 13,14, und für Kalkerde 54,3, — Umstände, welche zeigen, dass diese analytischen Resultate kein Vertrauen verdienen. Dabei verdient auch bemerkt zu werden, dass die Brenzcitronensäure, wie sie hier nach L a s s a i g n e beschrieben worden ist, in allen Verhältnissen mit dem übereinstimmt, was ich von der Brenzweinsäure angeführt habe. Besonders mache ich aufmerksam auf die Krystalle, auf die Zersetzung bei der Destillation, auf die gleiche Löslichkeit beider im Wasser, auf ihre gleiche Sättigungscapacität, wenn man zur Vergleichung den brenzcitronensauren Baryt nimmt, welches Salz wahrscheinlich das richtigste Resultat gegeben hat. Die Verschiedenheit in der angegebenen Zusammensetzung bedeutet wenig, da die Analyse der Brenzcitronensäure offenbar fehlerhaft ist.

4. Aepfelsäure.

Diese Säure wurde zugleich mit der Citronensäure von Scheele, bei seinen Untersuchungen der sauren Pflanzensäfte, entdeckt. Sie findet sich am häufigsten im Safte unreifer saurer Aepfel, in den Berberisbeeren, Schlehen, Vogelbeeren und Fliederbeeren, mit sehr wenig Citronensäure verbunden. Zu gleichen Theilen mit Citronensäure ist sie enthalten in den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Heidelbeeren, der Frucht des Weissdorns, in den Kirschen, Moltbeeren, Erdbeeren und Himbeeren. In Verbindung mit Ameisensäure findet sie sich in den Ameisen, und mit Kalk in den meisten Pflanzensäften.

Um die Aepfelsäure zu gewinnen, sättigt man Aepfelsaft mit kohlensaurem Kali, filtrirt das gesättigte Salz und fällt es mit Bleizucker, wobei das Blei sich mit der Aepfelsäure vereinigt und sich mit ihr niederschlägt. Das äpfelsaure Blei wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei die Aepfelsäure sich abscheidet und dann durch Abdampfung concentrirt werden kann. Auch kann man sie erhalten, wenn man den Saft des Hauslauchs (*Sempervivum tectorum*), welcher sehr viel äpfelsauren Kalk enthält, mit Bleizucker niederschlägt und den erhaltenen Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegt. Die beste Art, die Aepfelsäure rein und in hinlänglicher Menge zu erhalten, wurde vor einigen Jahren von Donovan aufgefunden. Man sammelt gefrorene Vogelbeeren ein, presst den Saft aus ihnen aus, kocht diesen wie gewöhnlich auf, klärt ihn mit etwas Hausenblase oder noch besser mit Eiweiss, und digerirt ihn dann mit kohlensaurem Blei, welches in kleinen Gaben zugesetzt wird, so lange, als noch ein Aufschäumen entsteht. Dabei bildet sich äpfelsaures Bleioxyd, welches in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, und zum grössten Theile ungelöst bleibt, und wovon das wenige aufgelöste beim Erkalten sich wieder absetzt. Dieses erhaltene äpfelsaure Bleioxyd wird einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, um den etwa noch zurückgebliebenen Vogelbeersaft davon zu entfernen. Man kocht es hierauf mit destillirtem Wasser und filtrirt die Lösung, sobald sie gesättigt ist, noch kochend heiss, woraus nachher beim Erkalten das Bleisalz in weissen, silberglänzenden Schuppen an-

schiesst. Das ungelöste kocht man mit einer neuen Portion Wasser und lässt es erkalten. Die erste Solution, aus welcher sich die Krystalle bereits abgesetzt haben, ist gewöhnlich etwas gelblich und wird daher weggegossen; die andere hingegen ist farblos und wird zur Auflösung neuer Mengen des noch nicht aufgelösten Salzes benutzt, um dasjenige nicht verloren gehen zu lassen, was nach jedem Anschiessen in der Mutterlauge zurückbleibt.

Um die erzeugten Krystalle vollkommen rein zu erhalten, müssen sie noch einmal umkrystallisirt und desshalb in kochend heissem Wasser aufgelöst werden, wobei man wohl in Acht nehmen muss, dass man nicht zuviel Salz auf einmal in das kochende Wasser bringe, weil das ungelöste sonst auf dem Boden des Gefässes schmilzt, sich an das Glas fest ansetzt und bei verstärkter Hitze leicht braun werden kann.

Nach Wöhler sollen nicht die gefrorenen, sondern im Gegentheil die noch nicht ganz reifen Vogelbeeren die meiste Aepfelsäure enthalten. Nach ihm soll man den geklärten, und mit 3- bis 4mal so viel Wasser verdünnten Saft bis zum Kochen erhitzen und während des Kochens so lange nach und nach eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzugiessen, als noch eine Trübung erfolgt. Der Niederschlag enthält fremde Substanzen, die mit Bleioxyd niederfallen, und das äpfelsaure Bleioxyd bleibt aufgelöst. Die Flüssigkeit wird kochendheiss vom Niederschlag abfiltrirt. Sie trübt sich sogleich und setzt ein unreines, pulveriges Bleisalz ab, von welchem man sie noch heiss abgiesst. Beim Erkalten setzt sie das äpfelsaure Bleioxyd in blendendweissen Krystallnadeln ab.

Das auf die eine oder andere Art erhaltene Bleisalz wird nachher zu feinem Pulver gerieben, mit Wasser angerührt und durch dasselbe ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet. Es bildet sich Schwefelblei und die frei werdende Aepfelsäure löst sich im Wasser auf. Die abfiltrirte Auflösung wird zur Syrupsdicke abgedampft, worauf die Säure krystallisirt.

Allein die so erhaltene Säure ist keineswegs rein, sie enthält gewöhnlich Citronensäure, Weinsäure und selbst weinsaure Kalkerde, welches letztere Salz bisweilen in wohl

ausgebildeten Krystallen aus der so dargestellten syrupdicken Aepfelsäure anschiesst. Denn wie rein auch das äpfelsaure Bleioxyd aussehen mag, so ist es doch immer mehr oder weniger durch citronensaures und weinsaures Bleioxyd und weinsauren Kalk, welche Salze in Wasser ebenfalls nicht ganz unauflöslich sind, verunreinigt.

Um diese Verunreinigungen zu entfernen, giebt Liebig folgende Vorschrift zur Darstellung reiner Aepfelsäure: Man schlägt den geklärten Vogelbeersaft mit essigsaurem Bleioxyd nieder. Der käsige Niederschlag von äpfelsaurem Bleioxyd hat die Eigenschaft, nach Verlauf von etwa 24 Stunden sich in Gruppen von Krystallen verwandelt zu haben. Diese sind mit einem schleimigen flockigen Niederschlag umgeben, welcher den Farbestoff des Saftes in Verbindung mit Bleioxyd enthält. Diese schleimigen Flocken werden durch Abspülen mit Wasser leicht von dem schweren krystallinischen äpfelsauren Blei getrennt. Das so erhaltene, noch unreine Salz wird nun in einer Porzellanschale so lange mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis es seine körnige Beschaffenheit verloren hat. Zu der gleichförmigen breiartigen Masse, welche schwefelsaures Bleioxyd, freie Schwefelsäure, Aepfelsäure, Farbestoff, Schleim und die fremden Säuren enthält, setzt man nun eine Auflösung von Schwefelbarium in kleinen Portionen hinzu. Man hört mit dem Zusatz des letzteren auf, sobald eine davon abfiltrirte klare Probe durch Zusatz von Schwefelsäure getrübt wird, also Baryterde aufgelöst enthält.

Bei diesem Zeitpunkte ist der grösste Theil des schwefelsauren Bleioxyds, das absichtlich nicht vorher von der Flüssigkeit getrennt wurde, in Schwefelblei verwandelt, und dieses vertritt nun die Stelle von Kohle, mit welcher man sonst vergeblich die Entfärbung der Flüssigkeit versuchen würde. Die sauer reagirende, kaum gefärbte Flüssigkeit wird nun vom Bodensatz abfiltrirt, mit Schwefelbarium und zuletzt mit kohlensaurem Baryt vollkommen gesättigt und zum Kochen erhitzt. Bei dem Sättigen mit Baryt bildet sich stets ein starker körniger Niederschlag, der weinsaure oder citronensaure Baryterde ist. Nachdem man die Flüssigkeit, die nun eine Auflösung von äpfelsaurer Baryterde ist, davon getrennt hat, erhält man aus letzterer reine Aepfelsäure, wenn die

Baryterde durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure abgeschieden wird.

Auch kann man, nach Liebig, die leichte Krystallisirbarkeit des sauren äpfelsauren Ammoniaks zur Darstellung reiner Aepfelsäure benutzen. Man zersetzt in dieser Absicht das unreine äpfelsaure Bleioxyd durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt die saure Flüssigkeit vom schwefelsauren Blei ab, und theilt sie in zwei gleiche Theile. Die eine Hälfte wird vollständig mit kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, die andere Hälfte alsdann zugesetzt und das Ganze zur Krystallisation abgedampft. Obgleich die Flüssigkeit ziemlich stark roth gefärbt ist, so erhält man doch daraus ziemlich reine Krystalle, die man durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen farblos erhält. Man löst sie in Wasser auf, und schlägt die Auflösung durch essigsaures Bleioxyd nieder. Das vollkommen weisse äpfelsaure Bleioxyd wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelsäure zersetzt.

Die Aepfelsäure krystallisirt schwierig und zerfliesst wieder an der Luft. Sie hat einen sehr sauren Geschmack. Sie ist nicht flüchtig, sondern wird bei der Destillation zersetzt, unter Bildung von Brenzäpfelsäure und Zurücklassung von viel Kohle.

Man hat vermuthet, dass die Aepfelsäure auch durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker gebildet werde, wenn man nämlich Zucker mit einem gleichen Gewichte rauchender Salpetersäure, welche vorher mit gleichen Gewichtstheilen Wasser verdünnt worden, übergiesst und die Masse so lange digerirt, bis sie eine gelbliche Farbe annimmt. Sie wird hierauf mit Kalkerde gesättigt und die gesättigte Flüssigkeit sodann mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch sich äpfelsaures Bleioxyd niederschlägt, welches nach dem Auswaschen, auf die oben angegebene Weise, durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt werden kann. Allein weder die auf diese Weise gewonnene Aepfelsäure, noch das Bleisalz, haben mit der vorher beschriebenen gleiche Eigenschaften, so dass es wohl möglich ist, dass beide nicht einerlei Säuren sind. Die aus Zucker bereitete kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sondern trocknet zu einer Art von Firniss zusammen, der beim Erhitzen zerlegt wird, sich aufbläht,

einen stechenden Rauch, wie gebrannter Zucker, von sich giebt, und eine Menge von einer blättrigen Kohle zurücklässt. Wenn man sie in Wasser auflöst und sich selbst überlässt, wird sie zerstört, und geht sowohl in die geistige als in die saure Gährung über. Behandelt man sie mit Salpetersäure, so giebt sie Oxalsäure, und wenn durch neuen Zusatz von Salpetersäure keine Oxalsäure mehr erhalten werden kann, bleibt eine starke, mit Salpetersäure gemengte Säure zurück, die beim Abdampfen einen dicken Syrup bildet, welcher keine Krystalle giebt. Diese Säure ist keine Aepfelsäure und ist bis jetzt noch nicht näher untersucht worden.

Bouillon-la-Grange glaubte bewiesen zu haben, dass die Aepfelsäure nichts anderes als eine Verbindung der Essigsäure mit einem extractartigen Stoffe sei; diess ist jedoch durch spätere Versuche widerlegt worden. Donovan, welcher den Unterschied zwischen dem aus Vogelbeersafte bereiteten und dem aus Zucker mit Salpetersäure gewonnenen äpfelsaurem Bleioxyd auffand, glaubte eine neue Säure entdeckt zu haben, die er Vogelbeersäure (*Acidum sorbicum*) nannte; allein Braconnot zeigte, dass diese Säure Aepfelsäure sei, und Vogel fand, dass die aus Zucker bereitete Säure mit der Aepfelsäure nicht einerlei sei. Die aus Zucker gezogene Säure verdient daher eine neue Untersuchung.

Man hat die Aepfelsäure für eine Abänderung der Citronensäure ansehen wollen, von welcher sie sich gleichwohl durch ihre andere Art zu krystallisiren, so wie durch ihr Verhalten zur Kalkerde unterscheidet. Sie giebt damit ein im Wasser lösliches Salz, welches mit einem kleinen Ueberschusse von Säure sich leicht auflöst, und von Alkohol als eine käsige Masse niedergeschlagen wird, die nach dem Auflösen in Wasser und Abdampfen gummiartig wird, wodurch sie sich zugleich von allen anderen vegetabilischen Säuren unterscheidet.

Die Zusammensetzung der Aepfelsäure ist von verschiedenen Chemikern so verschieden angegeben worden, dass man wohl vermuthen könnte, sie haben verschiedene Säuren analysirt. So verhält es sich mit den Resultaten von Vauquelin's, Döbereiner's und Fromherz's Analysen. Die von Prout und Liebig kommen einander am nächsten. Der Erstere fand bei seiner Analyse Zahlen, welche mit 4 Atomen Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff, für ein

Atom Aepfelsäure, übereinstimmen, in welchem Fall sie sich von der Citronensäure nur um 2 Atome Wasserstoff unterscheiden würde. Liebig fand anfänglich 4 At. Kohlenstoff, 3 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff; allein bei einer späteren, mit besonderer Rücksicht auf den Wasserstoff-Gehalt angestellten Analyse, fand er 4 Atome Wasserstoff darin, das heisst absolut dieselbe Zusammensetzung und Sättigungscapacität wie bei der Citronensäure, woraus also hervorgeht, dass diese, in der Natur so oft zusammen vorkommenden Säuren isomerische Modificationen einer und derselben Zusammensetzungsart sind. Es ist noch nicht bekannt, ob die Aepfelsäure eben so viele Sättigungs-Verhältnisse eingeht, wie die Citronensäure, und ob diese für eine gleiche Neigung zu polymerischen Modificationen sprechen. Uebrigens ist es bekannt, dass die Aepfelsäure Salze von mehreren Sättigungsgraden giebt.

Im reinen Zustande ist die Aepfelsäure ohne Anwendung.

Brenzäpfelsäuren. Wird die Aepfelsäure für sich destillirt, so giebt sie zwei Brenzsäuren, von welchen die eine in flüssiger Gestalt überdestillirt, und die andere sich im Retortenhalse sublimirt. Sie wurden von Braconnot entdeckt und später von Lassaigne weiter untersucht, sind aber dessen ungeachtet noch zu wenig untersucht, als dass man sagen könnte, sie seien ordentlich bekannt.

Wird reine und trockene Aepfelsäure in einer mit Vorlage versehenen Retorte destillirt, so schmilzt die Säure, wird dunkel an Farbe, bläht sich auf, es destillirt eine farblose Flüssigkeit über, und gegen das Ende der Operation sublimiren sich im Gewölbe der Retorte weisse, feine und lange Nadeln. In der Retorte bleibt endlich viele, voluminöse Kohle zurück. Die überdestillirte flüssige Säure hat den Namen Brenzäpfelsäure erhalten. Sie hat einen ausgezeichnet scharfen, sauren Geschmack. Bis zur Hälfte ihres Volumens abgedampft und erkalten gelassen, setzt sich daraus die Säure in prismatischen Krystallen ab. Die krystallisirte Säure verändert sich nicht an der Luft. Bei $+47^{0},5$ schmilzt sie, und gestehet wieder beim Erkalten zu einer strahligen Masse von Perlmutterglanz. Bei einer noch höheren Temperatur wird ein Theil davon zersetzt und ein anderer sublimirt sich in feinen Nadeln. Auf glühende Kohlen geworfen,

giebt sie einen weissen, erstickenden, sauren Rauch. Diese Säure ist sowohl in Alkohol als Wasser auflöslich. Bei + 10° bedarf sie ihr zweifaches Gewicht Wasser, um aufgelöst zu werden. Nach einem von Lassaigne angestellten, analytischen Versuche mit dem Salze, welches diese Säure mit Baryterde giebt, würde ihre Sättigungscapacität 19,48 sein. Die Salze, welche sie mit anderen Basen giebt, sind durchaus verschieden von denen, welche die Aepfelsäure liefert.

Das Sublimat, welches gegen das Ende der Destillation der Aepfelsäure erhalten wird, ist, nach Lassaigne, wieder eine andere Säure, welche sich wesentlich dadurch von der vorhergehenden unterscheidet, dass sie bei + 12° ihr 212faches Gewicht Wasser zur Auflösung bedarf. Mit Kalk und Baryt scheint sie lösliche Salze zu geben; essigsaures Bleioxyd fällt sie dagegen in weissen Flocken, welche in einem Ueberschusse von Säure auflöslich zu sein scheinen. Sie fällt neutrales schwefelsaures Eisenoxyd rostfarben und trübt salpetersaures Silberoxyd, — Eigenschaften, welche veranlassen, dieselbe mit der Modification der Benzoësäure zu vergleichen, welche bei Destillation von Talg und fetten Oelen erhalten wird.

5. Ameisensäure.

Wenn man die Ameisen reizt, so spritzen sie eine eigene scharfe saure Flüssigkeit von sich, die einen eigenthümlichen, stechenden, angenehmen Geruch und einen sauren, beinahe beissenden Geschmack besitzt. Diese Feuchtigkeit besteht aus einer nicht flüchtigen Säure, der Aepfelsäure, und einer eigenen flüchtigen Säure, die man Ameisensäure nennt.

Man gewinnt sie auf die Weise, dass man eine Partie Ameisen mit einer doppelten Menge Wasser in einer Destillirblase mit Helm und Kühlrohr von Zinn so lange destillirt, bis das Uebergehende anfängt, brenzlich zu werden. Auf der erhaltenen Säure schwimmt zuweilen ein wenig Oel; dieses wird abgenommen, die Säure mit reinem kohlensauren Kali gesättigt, und die Auflösung abgedunstet. Dabei tritt ein Moment ein, wo das Salz sich flüssig erhält, ohne dass etwas Wasser weiter abdampft; sogleich nimmt man es vom Feuer und lässt es unter beständigem Umrühren erkalten, wodurch ein weisses Salzpulver erhalten wird, welches an der Luft

leicht Feuchtigkeit anzieht. Dieses Salz wird mit $\frac{3}{5}$ seines Gewichts Schwefelsäure, von 1,84 specifischem Gewichte, die vorher mit etwas Wasser verdünnt worden, vermischt und destillirt, wobei die concentrirte Ameisensäure in die Vorlage übergeht. Ueberhaupt kann die Ameisensäure auf dieselbe Art, wie die Essigsäure concentrirt werden; doch sind auch dieselben Vorsichtsmassregeln dabei zu beobachten, um die Verunreinigung durch schweflige Säure zu verhüten.

Was mit den Ameisen zugleich in der Blase zurückbleibt, ist ein Gemenge von concentrirter Ameisen- und Aepfelsäure, nebst einigen thierischen Stoffen von den Ameisen. Es wird filtrirt und ausgepresst, und hierauf $\frac{1}{3}$ davon mit fein geriebenem Bleiweiss (kohlensaurem Bleioxyd) digerirt, bis es einen süssen Geschmack annimmt. Der übrige Theil der Säure wird mit einem kohlensauren Alkali oder mit Kreide gesättigt, und von der Bleiauflösung so lange etwas zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, wodurch die Aepfelsäure nebst den thierischen Stoffen vom Bleioxyd gefällt werden. Das dadurch gereinigte ameisensaure Salz wird nun bis zur Trockenheit abgedunstet und mit Schwefelsäure destillirt, wie oben angegeben ist.

Gehlen giebt die Vorschrift, bei Bereitung der Ameisensäure die Ameisen zu zerstossen, mit etwas Wasser zu mengen und auszupressen. Die durchgegangene Flüssigkeit wird dann mit kohlensaurem Kali im Ueberschusse gesättigt, hierauf mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd so lange gemengt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Hierauf wird die Flüssigkeit, welche durch das Eisenoxyd von den organischen Stoffen befreit worden ist, mit Alkali genau gesättigt, zur trocknen Masse abgedampft und dieselbe dann mit Schwefelsäure versetzt und destillirt.

Döbereiner hat die interessante Entdeckung gemacht, dass die Ameisensäure künstlich hervorgebracht werden kann. Man erhält sie, wenn 1 Th. krystallisirte Weinsäure, $2\frac{1}{2}$ Th. gepulverter Braunstein und $2\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure von 1,85, die zuvor mit ihrem 2- bis 3fachen Gewichte Wasser verdünnt worden ist, in einer geräumigen Retorte mit einander vermischt und gelinde erwärmt werden. Es entwickelt sich dabei viel kohlensaures Gas, und die Masse steigt desshalb gern über. Nachdem diese Gasentwickelung aufgehört hat,

wird die Flüssigkeit destillirt. Das Destillat ist verdünnte Ameisensäure, welche durch Sättigung mit Alkali und durch Destillation des trockenen ameisensauren Salzes mit Schwefelsäure concentrirt werden kann. Dieser Prozess lässt sich so erklären, dass der Sauerstoff, welcher durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Mangansuperoxyd im Entwickelungs-Augenblicke in Berührung mit der Weinsäure kommt, Kohlenstoff und Wasserstoff derselben zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, bis endlich Ameisensäure übrig bleibt, welche dadurch nicht weiter verändert wird.

Statt der Weinsäure können, wie man nachher fand, mehrere andere organische Stoffe, namentlich Stärke, zu dieser künstlichen Bildung der Ameisensäure genommen werden. Die vermittelst Stärke dargestellte Säure besitzt anfänglich einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch, den sie bei der Sättigung mit einem Alkali und nachheriger Destillation des eingetrockneten Salzes mit Schwefelsäure verliert. Der Entstehung dieser Säure bei der zersetzenden Destillation der Oxalsäure ist schon bei dieser erwähnt worden, und später werden wir noch mehrere Fälle kennen lernen, wo sich Ameisensäure durch unorganisch chemische Prozesse bildet.

Die concentrirte Ameisensäure hat einen sauren, stechenden, angenehmen Geruch, ganz so, wie gereizte Ameisen. Sollte sie von schwefliger Säure verunreinigt sein, so wird sie durch Bleisuperoxyd auf dieselbe Weise, wie bei der Essigsäure angegeben worden, davon befreit. Sie ist farblos und weniger scharf sauer, als die Essigsäure. Man erhält sie nur im wasserhaltigen Zustande, und sie ist in isolirter Gestalt unbekannt. Ihr specifisches Gewicht in concentrirtem Zustande ist, nach Gehlen, 1,1168, und sie enthält $19\frac{2}{3}$ Procent Wasser. Mischt man sie mit gleichen Theilen reinem Wasser, so wird ihr specifisches Gewicht 1,06, und mit noch 2mal so viel Wasser = 1,0296.

Nach Döbereiner's Beobachtung wird die concentrirte Ameisensäure durch Schwefelsäure zersetzt in Kohlenoxyd, welches als Gas entweicht, und in Wasser, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet. Indem ihr nämlich die Schwefelsäure das chemisch gebundene Wasser entzieht, können ihre Elemente nicht mehr als Ameisensäure verbunden blei-

ben, sondern sie treten zu Wasser und Kohlenoxydgas zusammen.

Fourcroy hielt die Ameisensäure für Essigsäure, die durch ein flüchtiges riechendes Oel verändert sei; allein durch die Versuche von Afzelius, Richter und Süersen wurde es ausgemacht, dass sie von der Essigsäure verschieden ist. Die Ameisensäure und Essigsäure von gleichem specifischen Gewichte neutralisiren ungleiche Mengen von Alkalien und Erden, die letztere mehr, als die erstere; allein die trockenen ameisensauren Salze enthalten weit mehr neutralisirende Basis, als die essigsauren Salze. Beiderlei Salze haben übrigens viele Aehnlichkeit mit einander, unterscheiden sich aber doch durch ihre verschiednen Krystallformen und andere Eigenschaften von einander; so ist z. B. die essigsaure Talkerde in trockener Gestalt eine gummiähnliche Masse, die in der Luft feucht wird, dagegen die ameisensaure Talkerde bei langsamen Abdampfen in kleinen Krystallen anschiesst, die an der Luft sich nicht verändern. Das essigsaure Bleioxyd ist ein leichtlösliches Salz, welches Krystallwasser enthält, und an der Luft verwittert; das ameisensaure Bleioxyd ist sehr schwer löslich und enthält kein Krystallwasser. Der zuverlässigste Unterschied beider liegt in ihrer Zusammensetzung. Die Ameisensäure besteht nämlich aus 32,85 Theilen Kohlenstoff, 2,68 Th. Wasserstoff und 64,47 Th. Sauerstoff, was 2 Atomen Kohlenstoff, 2 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff entspricht. Ihr Atom wird durch $\overline{F}$ bezeichnet und wiegt 465,355. Ihre Sättigungscapacität ist 21,49, oder $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt.

Die Ameisensäure wird verschiedentlich in der Oeconomie und Medicin angewendet. Man erhält einen starken und wohlschmeckenden Ameisenessig, wenn man Ameisen in kochendheissem Wasser ertränkt, und dieses mit Zusatz von mehr Ameisen so lange digerirt, bis es den verlangten Grad von Säure angenommen hat. Ist der Ameisenessig zu schwach, so zersetzt er sich nach und nach von selbst, wie der gemeine Essig.

6. Bernsteinsäure.

Die Bernsteinsäure ist in dem Bernstein enthalten, woher sie den Namen hat. Der Bernstein ist ein fossiles Harz, wel-

ches auf den südwestlichen Küsten der Ostsee vom Meere ausgeworfen wird, welches aber auch in einigen andern Gegenden in der Erde selbst gefunden wird. Nach den Angaben von Lecanu, Serbat und Unverdorben, ist diese Säure auch, wiewohl in sehr geringer Menge, in dem Harze einiger Coniferen enthalten. Aus dem Bernstein erhält man sie durch die trockne Destillation; indessen kann man sie daraus auch erhalten, wenn man denselben in fein gepulvertem Zustand mit Aether behandelt, oder mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Kali digerirt, wie ich später bei der näheren Beschreibung des Bernsteins zeigen werde.

Die Destillation des Bernsteins kann in einer Glasretorte mit tubulirter Vorlage vorgenommen werden, geschieht aber gewöhnlich fabrikmässig mit vielen Pfunden auf einmal in eisernen Retorten. Der Bernstein giebt dabei zuerst ein gelbliches säuerliches Wasser, welches grossentheils Essig ist; darauf kommt ein dünnes gelbliches Oel, nebst Kohlenwasserstoffgas und Kohlensäuregas, zu deren Ableitung die Vorlage tubulirt sein muss. Während dessen schiessen zugleich im Retortenhalse und im oberen Theile der Vorlage gelbliche Krystalle an. Das Oel wird nach und nach brauner, und dann erzeugen sich keine Krystalle mehr. Zugleich wird das Oel schwarz und dick wie Pech. Die im Retortenhalse befindlichen Krystalle sind Bernsteinsäure, die mit brenzlichem Oele verunreinigt ist. — Man erhält die Bernsteinsäure besonders häufig aus Fabriken, wo Bernstein zur Firnissbereitung geröstet wird; denn der geröstete Bernstein ist gerade in dem Zeitpunkte, wo die Entwickelung der Säure aufhört, zur Auflösung im Alkohol oder in fetten Oelen am tauglichsten. Man rechnet gewöhnlich auf jedes Pfund Bernstein ein Loth Bernsteinsäure. Nach Barth's Angabe erhält man doppelt so viel Säure, wenn man den Bernstein pulvert, und vor der Destillation mit $\frac{1}{24}$ bis $\frac{1}{16}$ Schwefelsäure und $\frac{1}{24}$ Wasser vermischt und auf einem flachen Gefässe röstet, bis dass die Masse kaffeebraun wird.

Die gewonnene Säure ist gelb oder gelblich braun, und stark durch Oel verunreinigt, wovon sie sich schwer abscheiden lässt. Man löst sie in dem, bei der Destillation des Bernsteins erhaltenen Wasser auf, und seiht sie durch feuch-

tes Papier, wodurch das mechanisch beigemengte Oel zurückgehalten wird. Die durchgeseihte braune Flüssigkeit reinigt man auf folgende Weise: *a*) Man digerirt sie mit thierischer Kohle, am besten mit solcher, die man bei der Berlinerblau-Bereitung erhält, filtrirt sie nachher, und lässt dann die durchgegangene ungefärbte Flüssigkeit zum Krystallisiren abdampfen. Dieses Verfahren reinigt jedoch die Säure nicht von dem beigemengten Oele, sondern benimmt diesem bloss die Farbe. Daher wird die anfangs ungefärbte Flüssigkeit beim Abdampfen nach und nach wieder gelb und braun, weil sich das Oel dabei oxydirt und dunkler färbt. Dass die Säure durch Kochen mit Kohlenpulver ihrer Natur nach verändert werde, wie nach Fourcroy behauptet wird, ist ein Irrthum. — *b*) Die aufgelöste und wieder eingekochte Säure wird in einem Glaskolben sublimirt, jedoch bei möglichst geringer Hitze, indem man nur eine Kohle nach der andern unterlegt. Die erhaltene Säure ist schneeweiss und glänzend. — *c*) Die unreine Säure wird mit kohlensaurem Kali, welches jedoch nicht überschüssig zugesetzt werden darf, gesättigt, das bernsteinsaure Kali darauf mit etwas wenigem von dem oben erwähnten Kohlenpulver gekocht, filtrirt und mit Bleizucker versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das gefällte bernsteinsaure Bleioxyd wird hierauf mit kaltem Wasser völlig ausgesüsst und getrocknet. 10 Theile bernsteinsaures Blei erfordern zur Zersetzung 3 Theile Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewichte, die vorher mit 20- bis 30mal so viel Wasser verdünnt worden ist. Bei dieser Reinigungsart geht zwar ein Theil der Säure selbst mit verloren, weil das bernsteinsaure Blei im Wasser nicht völlig unlöslich ist, allein man bekommt dafür die Säure vollkommen rein. — Man hat auch vorgeschlagen, die Bernsteinsäure durch Kochen mit Salpetersäure zu reinigen, durch welche das Oel, die Säure aber nicht, zerstört wird; allein es entsteht dadurch eine neue Verunreinigung durch die Zersetzungsprodukte des Oels.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in ungefärbten, durchscheinenden Krystallen, welche rechtwinklige Prismen sind, mit 4 auf die Seitenkanten aufgesetzten Flächen zugespitzt, und von 1,55 spec. Gewichte. Diese Krystalle sind wasserhaltige Bernsteinsäure. Sie besitzt einen eigenen schwach säuerlichen

lichen Geschmack, der immer etwas von dem, der Säure anhängenden Oele an sich behält, auch in den bernsteinsauren Salzen fast ungeschwächt bemerkbar ist. Sie ist flüchtig, und lässt sich ohne Rückstand sublimiren, wenn sie vom Oele frei ist. Die mit Kohlenpulver gereinigte Säure enthält ein wenig Oel, welches sie bei der Destillation zurücklässt. 25 Theile kaltes und 3 Theile kochendheisses Wasser lösen 1 Theil Bernsteinsäure auf. Sie wird von kaltem Alkohol schwer, aber von $1\frac{1}{2}$ Theilen kochendem aufgelöst, und wird durch Schwefel- und Salpetersäure nicht zerstört.

Die bernsteinsauren Salze werden durch trockene Destillation zerlegt, und die Säure in brenzliches Oel, Wasser, Essig, Kohlensäuregas und Kohlenwasserstoffgas verwandelt. Die Bernsteinsäure besteht aus 48,48 Theilen Kohlenstoff, 3,96 Theilen Wasserstoff und 47,56 Theilen Sauerstoff, was 4 Atomen Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff entspricht. Das Atom der Bernsteinsäure wird durch $\overline{S}$ repräsentirt, und wiegt 630,709. Die Sättigungscapacität derselben ist 15,85 oder $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts, kommt also hierin der Essigsäure sehr nahe.

Sie wird in der Heilkunst als inneres Heilmittel und in der Chemie zur Scheidung des Eisens vom Mangan bei der Analyse eisenhaltiger Körper gebraucht.

Da diese Säure sehr theuer ist, so kommt sie im Handel oft verfälscht vor. Man macht sie nach aus Weinsäure oder saurem schwefelsauren Kali, die mit Bernsteinöl befeuchtet werden. Man kann ihre Reinheit prüfen, wenn man sie in einem Löffel erhitzt, wo die reine Bernsteinsäure verfliegt, die verfälschte aber im erstern Falle viel Kohle, im letztern saures schwefelsaures Kali zurücklässt. Bisweilen besteht die verfälschte Säure auch aus Salmiak, welcher mit Bernsteinöl und etwas Salzsäure zusammengemengt ist. Diese verflüchtigt sich ebenfalls, giebt aber einen Geruch nach Ammoniak, wenn sie mit Kalk gemengt wird.

Folgendes ist eine tabellarische Uebersicht der Zusammensetzung der nun abgehandelten organischen Säuren nach Atomen:

	Sauerst.	Kohlenst.	Wasserst.
Oxalsäure	3	2	0
Ameisensäure	3	2	2
Bernsteinsäure	3	4	4
Essigsäure	3	4	6
Citronensäure	4	4	4
Aepfelsäure	4	4	4
Weinsäure	5	4	4

7. Säuren des Cyans.

Wir haben im Vorhergehenden (S. 296. Th. I.) gesehen, dass Kohlenstoff und Stickstoff, zu gleichen Volumen verbunden, einen Körper bilden, welchen wir Cyan nennen, und welcher, gleich dem Chlor, Brom und Jod, alle Eigenschaften eines Salzbilders hat: Dieses Cyan bildet mit Sauerstoff zwei Säuren, die Cyansäure und die Knallsäure. Beide Säuren haben gleiche Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht, und bieten eines der auffallendsten Beispiele von isomerischen Verhältnissen dar. Man könnte sie durch die Bezeichnung [a] und [b]Cyansäure von einander unterscheiden; allein da für die eine derselben der charakteristische Name Knallsäure angenommen ist, so ist es besser, diesen beizubehalten. — Das Cyan bildet aber noch eine dritte Säure, die aus Cyan, Wasserstoff und Sauerstoff besteht; man hat sie Cyanursäure genannt, und wir werden sie nach Abhandlung der Cyansäuren näher betrachten.

1. *Cyansäure.* Wenn Cyangas in eine Auflösung einer Salzbasis geleitet wird, z. B. in ein Gemenge von kaustischer Baryterde und Wasser, so wird die Baryterde zersetzt, das Cyan verbindet sich mit ihrem metallischen Radikal, dem Barium, zu Cyanbarium, und der Sauerstoff der Erde verbindet sich mit einem anderen Theile Cyan zu Cyansäure, welche mit unzersetzter Baryterde cyansauren Baryt bildet; es ist dieses Verhalten also ganz analog mit dem, was vorgeht, wenn sich Chlor und Jod mit einer Salzbasis verbinden. Aber bei dem Cyan findet dabei wegen der Leichtigkeit, womit die Bestandtheile desselben andere Verbindungen eingehen, eine Zersetzung von Wasser statt, wodurch Kohlensäure, Ammoniak und die braune stickstoffhaltige Kohle entstehen, in welche

Cyan so leicht übergeht, und wodurch dieser Prozess ein verwickeltes Ansehen erhält.

Die ersten Veranlassungen zur Annahme der Existenz der Cyansäure gab Vauquelin 1818, wiewohl es eigentlich Wöhler ist, dem wir die positive Kenntniss der Existenz und Zusammensetzung dieser Säure verdanken.

Die Cyansäure bildet sich auf mehrfache Art, aber aus Cyangas nie anders als in Berührung mit Salzbasen. Die Art, welche ich eben anführte, ist, wiewohl sie besser als eine andere die Analogie des Cyans mit den übrigen Salzbildern darthut, gleichwohl keine von denen, welche mit Vortheil angewendet werden können. Wöhler hat ausser der obigen, folgende Bildungsweisen angegeben:

1) Harnsaures Quecksilberoxyd wird in einer Retorte destillirt und die gasförmigen Produkte in mit Wasser vermischter kaustischer Baryterde aufgefangen. Das zugleich entstehende Cyanbarium wird durch einen Strom von Kohlensäure zersetzt, und aus der filtrirten Flüssigkeit dann der cyansaure Baryt durch Alkohol gefällt. 2) Cyangas wird über glühendes kohlensaures Kali geleitet. Die Masse schmilzt nach einer Weile, es entwickelt sich Kohlensäure, und man erhält endlich ein Gemenge von cyansaurem Kali und von Cyankalium. 3) Man schmilzt Cyanquecksilber mit kohlensaurem Kali, wodurch man, ausser metallischem Quecksilber, dieselben Produkte erhält. 4) 13 Th. Cyanquecksilber werden mit 2 Th. Salpeter vermischt, und das Gemenge in kleinen Portionen nach und nach in einem glühenden Tiegel abgebrannt. 5) 4 Th. verwittertes Blutlaugensalz (Cyankalium mit Cyaneisen) werden mit 3 Th. Salpeter vermischt und in kleinen Antheilen in einen glühenden Tiegel getragen, wobei sich auch etwas cyansaures Kali als ein dicker weisser, an kalte Körper condensirbarer Rauch verflüchtigt. 6) Getrocknetes Blut oder Blutkohle wird mit wenig Salpeter verpufft. 7) Verwittertes Blutlaugensalz wird genau mit einem gleichen Gewichte feingeriebenen Mangansuperoxyds vermischt, und die Masse bis zum schwachen Glühen erhitzt. Kommt sie in starkes Glühen, so wird wieder ein Theil der gebildeten Cyansäure zerstört, während sich das Manganoxyd zu Oxydul reducirt. Um diess zu vermeiden, formt Liebig aus dem Gemenge von Cyaneisenkalium und Braunstein einen kegelförmigen Haufen, und zündet ihn

auf der Spitze an, worauf er von selbst zu verglimmen fortfährt.

In allen diesen Fällen wird cyansaures Kali gebildet, und durch die zuletzt angeführte Methode erhält man die grösste Menge. Man pulvert die erkaltete Salzmasse sehr fein, und kocht sie dann mit Weingeist von 0,86 spec. Gewichte aus. Beim Erkalten der Flüssigkeit schiesst das cyansaure Kali in Schuppen, ähnlich dem chlorsauren Kali, an. Der Weingeist wird von den Krystallen abgegossen, von Neuem mit dem Salzpulver gekocht, kochendheiss filtrirt, und setzt nun beim Erkalten von Neuem Krystalle ab; man setzt dieses Verfahren so lange fort, als sich beim wiederholten Erkalten noch Krystalle absetzen.

Mit allen diesen Operationen wurde beabsichtigt, Cyansäure in Verbindung mit einer Basis hervorzubringen; aber aus dieser Verbindung vermittelst einer andern Säure die Cyansäure abzuscheiden, gelingt nicht, weil sich ein grösserer oder geringerer Theil davon augenblicklich zersetzt, und in kurzer Zeit die sämmtliche Säure zerstört ist. Die geringste Menge nicht chemisch gebundenen Wassers veranlasst die Bildung von Kohlensäure und Ammoniak auf Kosten des Kohlenstoffs und Stickstoffs der Säure; und überdem hat die höchst concentrirte wasserhaltige Cyansäure die Eigenschaft, sich schnell von selbst zu zersetzen, wenn sie nicht mehrere Grade unter 0° kalt erhalten wird.

Unterdessen fand Wöhler, dass man wasserhaltige Cyansäure erhalte, wenn man Cyanursäure der trockenen Destillation unterwirft, und das Destillationsprodukt in einer stark abgekühlten Vorlage auffängt. Diese Operationsmethode ist nachher gemeinschaftlich von Liebig und Wöhler näher studirt worden. Um auf diese Weise wasserhaltige Cyansäure darzustellen, bringt man in eine kleine, mit Vorlage versehene Retorte Cyanursäure, welche durch Erhitzen von allem Wasser befreit ist. Die Retorte wird erhitzt, und die Vorlage in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz künstlich abgekühlt, indem man dieses kaltmachende Gemisch so nahe wie möglich bis an die Kugel der Retorte anzubringen sucht. Die Operation wird so lange fortgesetzt, bis zuletzt, wenn die Retorte im Boden glüht, keine Cyanursäure mehr übrig ist. In der Vorlage sammelt sich eine farblose, sehr

flüchtige Flüssigkeit an. Gewöhnlich ist sie von einer darin schwimmenden, weissen Substanz etwas unklar. In dem Halse der Retorte bildet sich ein krystallinischer Anflug, der theils aus sublimirter Cyanursäure, theils aus einer weissen, unlöslichen Substanz besteht. In der Retorte bleibt kein bemerkenswerther Rückstand, und während der Operation bildet sich kein permanentes Gas. Die weisse Substanz, welche die Säure trübt und zum Theil das Sublimat im Halse der Retorte ausmacht, ist ein eigenthümlicher Körper, in den sich die Säure bei und über 0° verwandelt.

Die Erklärung dieser Bildungsweise der wasserhaltigen Cyansäure ist folgende: Wasserhaltige Cyansäure und wasserfreie Cyanursäure haben in der Art eine gleiche Zusammensetzung, dass 3 Atome der ersteren und 2 Atome der letzteren dieselbe absolute und relative Atomen-Anzahl ihrer einfachen Bestandtheile enthalten. Da die Cyanursäure nicht flüchtig ist, so legen sich beim Erhitzen die Atome ihrer Elemente auf eine solche Weise um, dass sich aus 2 Atomen Cyanursäure 3 Atome wasserhaltige Cyansäure bilden, welche Gasform annimmt und sich in der abgekühlten Vorlage ansammelt. Diess ist also, was wir eine metamerische Verwandlung nennen (Vergl. Th. I. p. 7.) Das Sublimat im Retortenhalse, so wie die die Säure trübende Substanz, sind als zufällige Erscheinungen zu betrachten, wiewohl es unmöglich sein möchte, sie vollkommen zu vermeiden.

Die wasserhaltige Cyansäure hat folgende Eigenschaften: Sie ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, von stechendem, höchst durchdringenden Geruch, nicht unähnlich dem der concentrirten Essigsäure; ihr Dampf reizt die Augen zum Thränen und bewirkt auf der Haut ein Beissen. Der kleinste Tropfen dieser Säure, auf die Haut gebracht, verursacht auf dieser Stelle augenblicklich, unter heftigen Schmerzen, eine weisse Blase, wesshalb bei den Versuchen mit dieser Säure grosse Vorsicht zu beobachten ist. Sie ist sehr flüchtig und verdunstet rasch. Mit permanenten Gasen gemengt, erhält sie sich gasförmig; ihr Gas röthet das Lackmuspapier, lässt sich aber nicht entzünden. Der Kochpunkt der Säure ist nicht bestimmt, scheint aber sehr niedrig zu sein.

Diese Säure bietet das sehr sonderbare Verhalten dar, dass, wenn ihre Temperatur einen oder einige Grade über 0°

erhöht wird, eine metamerische Verwandlung mit ihr vorgeht, indem sich die Atome ihrer Elemente von Neuem umsetzen, so dass daraus ein ganz anderer, ein fester Körper entsteht. So wie sich die Temperatur der Säure über 0° erhöht, fängt sie an, sich zu trüben, verdickt sich bald zu einer weissen breiartigen Masse, und ist zuletzt zu einer weissen festen Masse erstarrt. Diese Umsetzung ist von einer Entwickelung von Wärme begleitet, welche von den in der Säure sich abscheidenden Körnern der festen Substanz meist so plötzlich entbunden wird, dass dicht auf einander folgende kleine Explosionen entstehen, wodurch die Masse leicht aus dem Gefässe geschleudert wird. Hierbei entwickelt sich jedoch kein beständiges Gas, sondern diese Explosionen werden nur von den sich verflüchtigenden Antheilen der Säure verursacht. Wird die Cyansäure in einer verschlossenen Flasche in Schnee gestellt, wodurch die Temperatur-Erhöhung verhindert wird, so geht die metamerische Umsetzung etwas langsamer und ohne Explosion vor sich, und beim Oeffnen der Flasche findet man nachher kein entwickeltes Gas darin. Die Säure ist nun in einen harten, weissen Körper verwandelt, der eine isomerische Modification der Cyanursäure ist, und auf den ich nach Abhandlung der Cyanursäure zurückkommen werde. Auch aus der gasförmigen Cyansäure setzt sich, wiewohl viel langsamer, allmählig der weisse Körper ab.

Die Cyansäure wird von Wasser zersetzt. Mit einer geringen Menge Wasser von 0° Temperatur vermischt, erhält sie sich einige Zeit unzersetzt, das Gemisch reagirt sauer und riecht wie starke Essigsäure. Man kann es am besten erhalten, wenn man etwas Schnee oder Eis in eine Vorlage legt, worin sich Cyansäure condensirt. Allein sehr bald beginnt in diesem Gemische eine Entwickelung von Kohlensäure, die endlich in ein völliges Aufbrausen übergeht, und in der Flüssigkeit findet man dann kohlensaures und cyansaures Ammoniak, und kühlt man sie nach hinlänglicher Concentration ab, so erhält man Krystalle von Harnstoff. 1 Atom Cyansäure und 3 Atome Wasser zersetzen sich nämlich gegenseitig so, dass daraus gerade 1 Atom kohlensaures Ammoniak entsteht. Da aber die Cyansäure eine stärkere Säure ist als die Kohlensäure, so vereinigt sich zugleich ein Theil unzersetzter Cyansäure mit Ammoniak zu cyan-

saurem Ammoniak, und die ausgetriebene Kohlensäure entweicht dann mit Aufbrausen. Wird die Auflösung des cyansauren Ammoniaks abgedampft, so erleidet es eine metamerische Umsetzung, so dass aus 1 At. cyansaurem Ammoniak mit 1 At. Wasser gerade 1 At. Harnstoff entsteht. Aber zugleich mit der nur erwähnten Umsetzung findet dabei auch theilweise diejenige statt, wodurch die Säure in den oben erwähnten weissen Körper verwandelt wird. Je geringer die Menge zugesetzten Wassers ist, um so mehr bildet sich von letzterem, so dass sich ein concentrirtes Gemisch dabei trübt; bei einem verdünnteren bleibt er ungelöst, wenn die Krystalle von Harnstoff in Wasser gelöst werden.

Die Cyansäure besteht aus 2 Volumen Cyan und 1 Vol. Sauerstoffgas, oder 2 At. Kohlenstoff, 2 At. Stickstoff und 1 At. Sauerstoff. In 100 Gewichtstheilen beträgt diess 35,56 Kohlenstoff, 41,18 Stickstoff und 23,26 Sauerstoff. Ihr Atom wird mit $\dot{C}y$ bezeichnet und wiegt 429,911. Ihre Sättigungscapacität ist gleich ihrem Sauerstoffgehalt.

Die leichte Zersetzbarkeit der Cyansäure mit Wasser ist aus ihrer Zusammensetzung und aus den stärkeren Verwandtschaften erklärbar, womit die Elemente zu Ammoniak und Kohlensäure zusammenzutreten veranlasst werden. Die 2 Atome Kohlenstoff, indem sie mit 4 Atomen Sauerstoff Kohlensäure bilden, nehmen das 1 At. von der Säure und die 3 anderen At. vom Wasser auf; dafür werden auf der einen Seite 6 At. Wasserstoff, und auf der anderen 2 At. Stickstoff frei, welche mit einander Ammoniak bilden.

2. *Knallsäure.* Diese Säure ist neuerlich von Liebig entdeckt worden; ihren Namen verdankt sie ihrer Eigenschaft, in Verbindung selbst mit den stärksten Salzbasen, durch Reiben, Stoss oder Wärme mit einer gewaltsamen Explosion zersetzt zu werden. Man kannte zwar schon lange unter dem Namen Knallsilber und Knallquecksilber zwei von dieser Säure gebildete Salze, ohne aber zu wissen, wie eigentlich diese so gefährlichen Präparate zusammengesetzt seien. Da mehrere Personen bei unvorsichtigen Versuchen damit entweder mit dem Leben, oder mit verstümmelten Gliedern büssen mussten, so hat man sich nicht zu verwundern, wenn diese Verbindungen lange ununtersucht blieben. Neuerlich hat nun Liebig auf eine ganz entschiedene Weise gezeigt, dass diese Knallpräpa-

rate Salze einer eigenthümlichen Säure sind, welche auf andere Salzbasen übertragen werden kann, und er hat, in Verbindung mit Gay-Lussac, bewiesen, dass diese Säure dieselbe Zusammensetzung hat wie die Cyansäure.

Diese Säure wird gebildet, wenn 1 Th. reines Silber oder $1\frac{2}{3}$ Th. reines Quecksilber in 20 Th. reiner Salpetersäure von 1,36 bis 1,38 spec. Gewicht aufgelöst, hierauf die Auflösung mit 27 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gewicht vermischt, auf der Sandkapelle zum Kochen erhitzt, und, sobald die Flüssigkeit sich zu trüben anfängt, von der Kapelle heruntergenommen und durch Weingeist abgekühlt wird, welchen man nach und nach in kleinen Antheilen zusetzt, bis beinahe eben so viel zugesetzt ist, als das erste Mal. Das Kochen fährt indessen von selbst fort, und die Flüssigkeit würde leicht übersteigen, wenn man sie nicht durch neuen Zusatz von Weingeist abkühlen würde. Sobald die Bewegung in der Flüssigkeit aufgehört hat, wird sie filtrirt, und der Rückstand auf dem Filter so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, als dieses noch freie Säure aufnimmt. Das, was nun auf dem Filter geblieben ist, ist knallsaures Silberoxyd oder knallsaures Quecksilberoxydul. Es darf mit keinem harten Körper berührt werden, weil es leicht, selbst im feuchten Zustande und von der Flüssigkeit umgeben, auf eine fürchterliche Art explodirt. Bei der ausführlichen Beschreibung dieser Salze, bei ihren Metallen, werde ich die Gefährlichkeit, welche bei Versuchen mit denselben verknüpft ist, und die Vorsichtsmaassregeln erwähnen, welche man dabei mit der grössten Sorgfalt zu beachten hat.

Die Bildung der Knallsäure geschieht hier auf gemeinschaftliche Kosten der Salpetersäure und des Alkohols. Die Salpetersäure liefert den Stickstoff und vielleicht auch den Sauerstoff, und der Alkohol den Kohlenstoff. Die Schwerlöslichkeit der neuen Verbindung in der Flüssigkeit scheint sie der Zersetzung zu entziehen, welche anders durch die fortgesetzte Einwirkung der Säure eintreten müsste. Daher können solche Metalle, deren knallsaure Salze in der sauren Flüssigkeit auflöslicher sind, nicht auf dieselbe Art wie das Silber und Quecksilber die Knallsäure hervorbringen; wenn aber knallsaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul mit Wasser vermischt und ein, mit stärkeren Verwandtschaften begabtes Me-

tall hineingelegt wird, so verbindet sich dieses mit dem Cyan und dem Sauerstoffe, und die Hälfte von dem Silber oder Quecksilber wird metallisch abgeschieden. Auf diese Weise erhält man z. B. knallsaures Eisenoxydul, knallsaures Zinkoxyd, knallsaures Kupferoxyd.

Es ist bis jetzt noch nicht geglückt, die Knallsäure in isolirter oder in wasserhaltiger Gestalt darzustellen. In allen Fällen, wo man versucht, dieselbe durch eine stärkere Säure von ihrer Salzbasis zu trennen, verbinden sich ihre Bestandtheile in anderen Verhältnissen. Indessen kann sie sich doch, gleich der Cyansäure, für einige Augenblicke unzersetzt in Wasser aufgelöst erhalten. Nach Edmund Davy erhält man auf folgende Weise eine verdünnte Auflösung von Knallsäure in Wasser: Man vermischt knallsaures Quecksilberoxydul mit Wasser und fügt Zinkfeilspäne hinzu; von Zeit zu Zeit schüttelt man das Gemenge um. Das Zink reducirt das Quecksilber zu Metall, welches mit dem überschüssigen Zink zu einem Amalgam zusammenschmilzt, und das dadurch gebildete Zinkoxyd verbindet sich mit der Knallsäure zu einem in Wasser löslichen Salz. Wird nun diese Auflösung mit Baryterdehydrat versetzt, so wird das Zinkoxyd ausgeschieden und man erhält eine Auflösung von knallsaurer Baryterde. Vermittelst sehr vorsichtig zugesetzter Schwefelsäure kann nun die Baryterde als unlösliches schwefelsaures Salz niedergeschlagen werden, während die Knallsäure allein in der Flüssigkeit bleibt. Die so erhaltene verdünnte Säure besitzt einen eigenen starken Geruch, welcher an Cyanwasserstoffsäure erinnert; ihr Geschmack ist anfänglich süsslich, hintennach aber stechend und zusammenziehend. In offenen Gefässen dunstet die Säure bald aus der Flüssigkeit ab. In einer verschlossenen Flasche wird die Flüssigkeit allmählig gelb, und hat dann ihren Geruch verloren. So lange sie diesen noch besitzt, giebt sie noch mit den Basen, womit man sie verbindet, knallsaure Salze. Die gelb gewordene Säure, wiewohl sie geruchlos ist, hat noch das Vermögen, aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine knallende, aber gelb gefärbte Verbindung niederzuschlagen.

Wird die Knallsäure mit Säuren vermischt, so wird sie zerstört. Die Sauerstoffsäuren verwandeln sie in Cyanwas-

serstoffsäure und in Ammoniak. Die Wasserstoffsäuren veranlassen die Entstehung neuer Säuren, gebildet aus Cyan und dem Radikal der Wasserstoffsäuren. Chlorwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure entwickeln Cyanwasserstoffsäure, und in der Flüssigkeit bleibt ein neuer saurer Körper aufgelöst, welcher in dem einen Falle aus Chlor, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff besteht, und in dem anderen Falle Jod statt Chlor enthält. Gay-Lussac und Liebig erwähnen bloss, dass diese Säuren existiren, und es sind bis jetzt noch keine Untersuchungen über ihre Eigenschaften angestellt worden. Mit Schwefelwasserstoff entsteht keine Cyanwasserstoffsäure, sondern eine saure Flüssigkeit, welche, ihrem Verhalten nach, mit der Schwefelcyanwasserstoffsäure Aehnlichkeit hat.

Liebig fand, dass, wenn knallsaures Silberoxyd mit einer Auflösung von kaustischem Kali, Natron, Baryt oder Kalk behandelt wird, ein Theil des Silberoxyds abgeschieden werde, und man ein in Wasser löslicheres Salz erhalte, in welchem das Alkali an die Stelle des Silberoxyds getreten ist. (Nach Liebig's Versuchen wird $\frac{1}{3}$, nach Gay-Lussac's und Liebig's gemeinschaftlichen Versuchen $\frac{1}{2}$ vom Silberoxyde im Salze abgeschieden.) Die neue Verbindung ist ein Doppelsalz von Silberoxyd mit der zugesetzten Basis. Wird dieses Doppelsalz mit Salpetersäure behandelt, so nimmt diese die stärkere Basis auf, und es entsteht ein Niederschlag, welcher saures knallsaures Silberoxyd ist, und welches eben so wie das neutrale Salz explodirt. Diese Eigenschaft, saure Salze zu bilden, scheint sich auf die Verbindungen dieser Säure mit den meisten Basen zu erstrecken. Vermuthlich tritt dabei Wasser in die Verbindung, so dass sie nun z. B. aus knallsaurem Silberoxyd und wasserhaltiger Knallsäure besteht, wie es der Fall mit allen sauren, auf nassem Wege gebildeten Salzen ist.

Was die Zusammensetzung der eigentlichen Knallsäure betrifft, so ist sie der Gegenstand vieler, mit der äussersten Sorgfalt wiederholten Untersuchungen gewesen, ehe man sich zu der Annahme berechtigt hielt, dass sie mit der Cyansäure gleiche Zusammensetzung habe; denn damals war man mit dem, was wir isomerische Verhalten nennen, noch nicht bekannt. Bei den älteren, mit ihr angestellten Zer-

setzungs-Versuchen hatte man immer Kohlensäure, Ammoniak und Wasser in solchen Verhältnissen erhalten, nach welchen man diese Knallpräparate als Doppelsalze von Oxalsäure mit Ammoniak und Silber- oder Quecksilberoxyd betrachten konnte, und man glaubte, ihre knallende Eigenschaft rühre von der augenblicklichen Zersetzung der Oxalsäure auf Kosten des Metalloxydes her. Fast dasselbe Resultat wurde von Liebig erhalten, als er bei seinen ersten Versuchen die mit gebrannter Bittererde vermengten Knallsalze zersetzte, wobei keine Explosion entstand.

Bei den Versuchen, welche er nachher gemeinschaftlich mit Gay-Lussac anstellte, fanden sie, dass Wasserstoff keineswegs zur Zusammensetzung der knallsauren Salze gehöre. Es glückte ihnen, wohlgetrocknetes knallsaures Silberoxyd mit Kupferoxyd zu mengen, daraus im luftleeren Raume noch die letzte hygroskopische Feuchtigkeit zu entfernen, und dann das Gemenge auf die, bei der Analyse organischer Körper gebräuchliche Weise zu verbrennen. Das Resultat dieser Untersuchung fiel so aus, dass das knallsaure Silberoxyd dieselben Bestandtheile in denselben Verhältnissen wie das cyansaure Silberoxyd enthielt, und dass es also cyansaures Silberoxyd war. Sie glaubten übrigens, den Namen Knallsäure beibehalten zu müssen, bis die Resultate dieser Versuche noch ferner bestätigt sein würden.

Die Verschiedenheit in den Eigenschaften zwischen den Verbindungen der Cyansäure und denen der Knallsäure ist so auffallend, dass es nicht zu verwundern ist, dass man die Gleichheit der Zusammensetzung beider Säuren anfänglich für wenig glaublich hielt. Das cyansaure Kali kann bei Rothglühhitze ohne Zersetzung geschmolzen werden; es löst nicht das cyansaure Silberoxyd auf und bildet kein Doppelsalz mit ihm. Das knallsaure Kali dagegen, erhalten aus dem Silberoxyd-Doppelsalz durch Abscheidung allen Silberoxyds vermittelst in richtigem Verhältniss zugesetzten Schwefelkaliums, bildet von Neuem knallsaures Silberoxyd-Kali, wenn man es mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Das cyansaure Silberoxyd verbrennt beim Erhitzen nur schwach und mit schwachem Geräusch; das knallsaure Silberoxyd dagegen darf kaum berührt werden, ohne zu explodiren. Da die sauren knallsauren Salze und die knallsauren Doppelsalze

mit alkalischer Basis ebenfalls explodiren, so muss die Ursache dieser Erscheinung in der Säure selbst liegen, und kann nicht hauptsächlich darin bestehen, dass die damit verbundene Base ihren Sauerstoff abgiebt. Später hat indessen Liebig die Bemerkung gemacht, dass die einfachen knallsauren Salze, welche ein nicht leicht zersetzbares Oxyd enthalten, wie z. B. knallsaures Zinkoxyd, knallsaure Baryterde, sich beim Erhitzen bis zu $+150^0$ nur mit Zischen und nicht mit Explosion zersetzen. Hierdurch wird aber nicht erklärt, warum sich das cyansaure Silber nicht mit Explosion zersetzt. Die auflöslichen cyansauren Salze werden durch Wasser zersetzt, die knallsauren nicht.

Die Knallsäure hat, wie schon angeführt wurde, dieselbe Zusammensetzung, dasselbe Atomgewicht und dieselbe Sättigungscapacität wie die Cyansäure.

3. *Cyanursäure.* Der erste Entdecker dieser Säure ist Scheele; er erhielt sie sublimirt, als er Harnsäure*) der trocknen Destillation unterwarf. Er schenkte ihr keine besondere Aufmerksamkeit, und man nannte sie Brenzharnsäure (*Acidum pyrolithicum* oder *Ac. pyrouricum*). Nachher entdeckte Serullas, dass, wenn man fein geriebenes Cyanchlorid (Vergl. Th. I. p. 203.) in einem langhalsigen Kolben mit Wasser kocht, eine eigene im Wasser schwer lösliche Säure entstehe. Diese Säure, von der er annahm, dass sie durch Oxydation des Cyans auf Kosten des Wassers entstanden sei, indem dessen Wasserstoff mit dem Chlor Chlorwasserstoffsäure gebildet habe, nannte er Cyansäure, und glaubte durch eine Analyse derselben zu finden, dass sie aus 1 Doppelatom Cyan und 2 Atomen Sauerstoff bestehe. Dadurch wurde eine Aenderung der Nomenclatur für die schon beschriebene Cyansäure veranlasst, die man nun cyanige Säure zu nennen anfing. Nun zeigte Wöhler, dass Serullas's Cyansäure und Scheele's Brenzharnsäure einerlei Säure seien, und dass sie leicht und in jeder Menge durch gelindes Erhitzen von krystallisirtem Harnstoff erhalten werden könne. Da aber diese Bildung der Säure aus Harnstoff, bei Annahme der von Serullas angegebenen Zusammensetzung derselben, nicht aus der be-

*) Eine im lebenden thierischen Körper vorkommende krystallisirende Säure.

kannten Zusammensetzung des letztern zu erklären war, so veranlasste diess eine von Liebig und Wöhler gemeinschaftlich erneuerte Untersuchung dieses Verwandlungs-Prozesses, wodurch das eigentliche Verhalten erforscht, und welche durch die überraschenden Entdeckungen der wechselseitigen Umwandlungen dieser Säuren in einander, wie wir bereits bei der Darstellung der Cyansäure aus Cyanursäure gesehen haben, und gleich noch ferner sehen werden, gekrönt wurde. Liebig und Wöhler fanden nun, dass diese Säure auch Wasserstoff enthält, und dass sie aus einer gleichen Atomen-Anzahl Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht. Sie gaben ihr den Namen Cyanursäure, gebildet aus dem Worte Cyan, weil sie bei der trocknen Destillation Cyansäure bildet, und aus *ur*, weil sie selbst aus Harnstoff, dem charakterisirenden Bestandtheil des Harns (*ουρος*), entsteht.

Um Cyanursäure zu bereiten, erhitzt man reinen krystallisirten Harnstoff in einem Glaskolben, so lange, als sich noch Ammoniak entwickelt. Aus dem geschmolzenen Harnstoff sondert sich bald eine weisse, körnige Substanz aus, deren Menge immer mehr zunimmt, so dass der Harnstoff bald in eine weisse breiartige Masse, und zuletzt in ein trocknes, graues oder schmuzig weisses Pulver verwandelt ist. Die Operation ist dann beendigt. Diese pulverige Masse ist Cyanursäure.

Die Erklärung dieser Operation ist folgende: Wir haben vorher gesehen, dass 1 Atom Harnstoff gleiche Zusammensetzung hat mit 1 Atom cyansaurem Ammoniak, welches, wie für die Ammoniaksalze unumgänglich ist, 1 Atom chemisch gebundenes Wasser enthält. Wir haben ferner bei der Darstellung der Cyansäure gesehen, dass 3 Atome wasserhaltige Cyansäure dieselben Elemente in denselben relativen und absoluten Quantitäten enthalten, wie 2 Atome Cyanursäure. Wird der krystallisirte Harnstoff bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt, so verwandelt er sich, in Folge einer metamerischen Umsetzung der Bestandtheile, in cyanursaures Ammoniak, dessen Ammoniak dabei beständig ausgetrieben wird, wie es mit den Ammoniaksalzen der Fall ist, deren Säure nicht flüchtig ist, und man bekommt zuletzt für 3 Atome Harnstoff 2 At. Cyanursäure. Würde die Hitze hierbei noch weiter erhöht werden, so würde man, wie aus

dem Vorhergehenden erhellt, aus diesen 2 Atomen Cyanursäure 3 At. wasserhaltige Cyansäure erhalten. Aus diesem Umstande ist es auch erklärlich, warum man bei dieser Bildung der Cyanursäure ein Nebenprodukt erhält, nämlich sublimirtes cyansaures Ammoniak, welches dadurch entsteht, dass auf dem heisseren Boden des Gefässes ein Theil der sich bildenden Cyanursäure in wasserhaltige Cyansäure verwandelt wird, ehe noch alles Ammoniak aus den oberen Lagen ausgetrieben ist. Die mit einander in Berührung kommenden Gase vereinigen sich zu cyansaurem Ammoniak, welches sich in dem kälteren Theile des Apparates in Gestalt eines Salz-Sublimates verdichtet.

Es ist übrigens nicht möglich, aus der Cyanursäure vollständig alles Ammoniak auszutreiben, ohne dabei einen grossen Verlust an Cyanursäure zu erleiden. Auch ist die zurückbleibende Säure nicht völlig weiss, sondern mehr oder weniger gelblich oder grau. Um sie rein zu erhalten, löst man sie in heisser concentrirter Schwefelsäure auf, und tropft dann so lange Salpetersäure hinzu, als sich noch Stickoxydgas entwickelt oder bis die Lösung farblos geworden ist. Die Salpetersäure zerstört hierbei die fremde färbende Materie, ohne auf die Cyanursäure zu wirken. Nach dem Erkalten giesst man das Gemisch in Wasser, wobei sich die Cyanursäure als ein schneeweisses krystallinisches Pulver niederschlägt. Auch auf die Weise kann die unreine Säure gereinigt werden, dass man sie mit Wasser vermischt und einen Strom von Chlorgas hineinleitet, welches die fremden Materien zerstört. In dem Grade, als sich das Chlor in Chlorwasserstoffsäure verwandelt, löst sich die Cyanursäure im Wasser auf, und setzt sich nachher vollkommen weiss daraus ab. Bei beiden Verfahrungsweisen bleibt das Ammoniak bei der stärkeren Säure zurück. Ausgebildete Krystalle der Cyanursäure erhält man, wenn man ihre kochendheisse gesättigte Lösung in Wasser auf einer heissen Sandkapelle mit dieser erkalten lässt.

Die Cyanursäure ist farblos, geruchlos und besitzt kaum Geschmack; sie röthet das Lackmuspapier. Bis zu ungefähr dem Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt, sublimirt sie sich theilweise in Gestalt kleiner, glänzender Nadeln; der grösste Theil aber verwandelt sich, wie erwähnt wurde, in

wasserhaltige Cyansäure. Nach Wöhler kann sie im wasserfreien und im wasserhaltigen Zustande erhalten werden. Nach den obigen Reinigungs-Methoden erhalten, ist sie wasserhaltige Säure, und ihre Krystalle gehören zum System des schiefen geschobenen vierseitigen Prisma's. Bei gelinder Wärme verlieren sie 21,66 Procent Wasser, und werden weiss undurchsichtig. Diess ist wasserfreie Säure, die man ebenfalls krystallisirt erhalten kann, wenn man sie in heisser concentrirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auflöst und die Auflösung ruhig stehen lässt. Sie bildet ein niedriges Quadratoctaëder, welches aber gewöhnlich in Gestalt einer geschobenen vierseitigen Säule mit 2flächiger Zuspitzung erscheint. Beim Erhitzen verwittern diese Krystalle nicht, verknistern aber stark. Es ist bemerkenswerth, dass sich die Cyanursäure mit Hülfe der Wärme in concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure auflöst, ohne eine Veränderung zu erleiden. Mit den Salzbasen bildet sie eigene Salze, welche im Feuer zerstört werden, aber nicht explodiren.

Die Cyanursäure besteht in 100 Theilen aus 60,83 Cyan (= 28,19 Kohlenstoff + 32,64 Stickstoff) 2,30 Wasserstoff und 36,87 Sauerstoff. Diese entsprechen dem Gewicht von einem Atom von jedem Element. Da aber die Sättigungscapacität der Säure 12,19 ist, was $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt ausmacht, so geht hieraus hervor, dass ihr Atom aus 3 Atomen von jedem Elemente besteht = $C^3 N^3 H^3 O^3$, und 813,588 wiegt. Sie hat Neigung, saure Salze zu bilden. Die wasserhaltige krystallisirte Säure besteht aus 1 Atom Säure und 2 Atomen Wasser. Die Verbindung von 1 At. Säure und 1 At. Wasser ist noch nicht hervorgebracht worden.

4. *Unlösliche Cyanursäure.* Unter diesem Namen haben Liebig und Wöhler eine isomerische Modification der Cyanursäure beschrieben, dieselbe Substanz nämlich, zu welcher die concentrirte wasserhaltige Cyansäure erstarrt. Sie bildet entweder ein weisses Pulver oder eine zusammenhängende, weisse Masse mit erdigem Bruch. Ausser dadurch, dass man die überdestillirte wasserhaltige Cyansäure sich von selbst in diese Substanz verwandeln lässt, kann sie ohne vorhergehende Destillation erhalten werden, indem man gleiche Theile cyansaures Kali und krystallisirte Oxalsäure unter gelindem Er-

wärmen zusammenreibt. Es entsteht dadurch momentan wasserhaltige Cyansäure, an dem Geruch erkennbar, und die anfänglich breiige Masse erstarrt alsdann. Kochendes Wasser zieht nachher oxalsaures Kali aus und lässt die unlösliche Cyanursäure zurück. Man erhält sie auch, wiewohl in geringerer Menge, durch Zersetzung cyansaurer Salze mit concentrirter Salzsäure.

Dieser Körper ist keine Säure, und es kommt ihm daher nicht der Name [b]Cyanursäure zu. Gegen andere Körper verhält er sich ganz indifferent, und wenn er sich mit ihnen verbindet, so geschieht es nach vorhergegangener Umsetzung seiner Bestandtheile, indem er sich entweder in wasserhaltige Cyansäure oder Cyanursäure, oder in ein Gemenge von beiden verwandelt. Bei der trockenen Destillation wird er, gleich der Cyanursäure, in wasserhaltige Cyansäure umgeändert. Er ist unlöslich in Wasser, in Salpetersäure und in Salzsäure; von Königswasser wird er nicht verändert; allein von Schwefelsäure wird er in kohlensaures Ammoniak verwandelt, dessen Ammoniak bei der Schwefelsäure bleibt, während die Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht. Von kaustischem Kali wird er ziemlich leicht aufgelöst. Die Lösung enthält hauptsächlich cyanursaures, aber auch etwas cyansaures Kali, welches letztere sich beim Abdampfen, unter Ammoniak-Entwickelung, in kohlensaures Salz umändert.

Dieser sonderbare Körper hat, wie wir gesehen haben, ganz dieselbe Zusammensetzung wie die Cyanursäure. So lange er nicht ohne Zersetzung mit anderen Körpern Verbindungen eingeht, bleibt es unbestimmt, ob sein Atomgewicht mit dem der Cyanursäure gleich sei, was nothwendig wäre, wenn beide völlig isomerisch sein sollen.

WAS-

WASSERSTOFFSÆUREN.

Unter **Wasserstoffsäuren** versteht man Säuren, welche einen elektronegativen Körper in Verbindung mit Wasserstoff enthalten. Die elektronegativen Körper, welche mit Wasserstoff Säuren bilden können, sind entweder Salzbilder oder Basenbilder (Amphigenstoffe)*). Hiernach werden diese Säuren eingetheilt in Wasserstoffsäuren der Salzbilder und in Wasserstoffsäuren der Basenbilder. Die Säuren der ersten Klasse sind: Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor-, Cyan- und Schwefelcyan-Wasserstoffsäure; die Säuren der zweiten Klasse sind: das Wasser, als elektronegativer Körper betrachtet, wiewohl es eben so gut auch zu den elektropositiven Oxyden gehört, ferner das Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoff), Wasserstoffselenid und Wasserstofftellurid (Selen- und Tellur-Wasserstoff). Die ersteren sind sehr starke Säuren, entschieden sauer, und ihren äussern Eigenschaften nach vollkommen ähnlich den Sauerstoffsäuren. Allein sie verbinden sich nicht mit den Salzbasen, sondern sie zersetzen sich mit denselben und bilden damit Haloidsalze, indem sich der Wasserstoff der Säure mit dem Basenbilder vereinigt und mit diesem abgeschieden wird. Wenn sich eine dieser Säuren mit einem Haloidsalz verbindet, so ist die Verbindung sauer, wie ein saures Sauerstoffsalz, wie ich später noch ausführlicher auseinandersetzen werde. Die Wasserstoffsäuren der Basenbilder dagegen verbinden sich mit den Basen, und bilden mit ihnen Salze, die nicht sauer, sondern neutral oder vielmehr alkalisch sind, weil die elektronegativen Eigenschaften dieser Säuren nur sehr schwach ausgesprochen sind. Die Sauerstoffbasen werden von den Wasserstoffsäuren des Schwefels, Selens und Tellurs zersetzt, unter Bildung von Wasser und Schwefelbasen, Selenbasen oder Tellurbasen. Ist die Wasserstoffsäure hierbei im Ueberschuss vorhanden, so tritt sie mit der neugebildeten Basis in Verbindung. Diess letztere findet aber nur mit den von den Alkalien und alkalischen Erden gebildeten Basen statt; mit den übrigen Basen verbinden sich diese Wasserstoffsäuren nicht.

*) Vergl. Th. 1. pag. 182 und 267.

Gleich den Sauerstoffsäuren zerfallen die Wasserstoffsäuren in Säuren mit einfachem, und in Säuren mit zusammengesetztem Radikal. Zu den letztern gehören nur die von Cyan und Schwefelcyan gebildeten Wasserstoffsäuren. In der folgenden Beschreibung dieser Körper werde ich zuerst die Säuren mit einfachem, und alsdann die mit zusammengesetztem Radikal abhandeln.

Es ist bis jetzt nicht bekannt, dass ein und dasselbe Radikal mehr als eine Säure mit Wasserstoff gebe, obgleich sowohl Schwefel als Jod sich in mehreren Verhältnissen mit Wasserstoff verbinden können. Sollten in Zukunft mehrere bestimmt verschiedene Säurestufen mit Wasserstoff entdeckt werden, so könnte man sie nach einem gleichen Principe wie die Sauerstoffsäuren benennen.

Es giebt noch eine andere Klasse von Wasserstoffsäuren, welche mit sehr sauren Eigenschaften und starken Verwandtschaften begabt sind, welche mehr als ein Radikal enthalten, welche aber, meiner Meinung nach, doch nicht zu den Säuren mit zusammengesetztem Radikal gerechnet werden müssen. Diese entstehen, wenn sich eine Wasserstoffsäure mit einem Körper verbindet, welcher aus dem Radikale der Wasserstoffsäure und einem brennbaren, meistens elektronegativen Körper zusammengesetzt ist; z. B. wenn sich Fluorwasserstoffsäure mit Fluorkiesel oder mit Fluorbor, oder Schwefelwasserstoffsäure mit Schwefelkohlenstoff, oder Cyanwasserstoffsäure mit Cyaneisen verbindet. Diese Verbindungen haben einen sauren Geschmack und verhalten sich wie starke Säuren. Wenn sie mit oxydirten Körpern in Berührung kommen, so oxydirt sich der Wasserstoff der Wasserstoffsäure auf Kosten des Oxydes, dessen Metall an die Stelle des Wasserstoffs tritt, wodurch ein Salz gebildet wird, welches eigentlich als aus zwei salzartigen Verbindungen zusammengesetzt zu betrachten ist; z. B. wenn Kiesel-Fluorwasserstoffsäure mit einer Salzbasis, z. B. Kali, gerade gesättigt wird, so entsteht Wasser und eine Verbindung, welche aus Fluorkiesel und Fluorkalium besteht. Dass in diesem Falle der Fluorkiesel nicht als ein Bestandtheil des Radikals einer Wasserstoffsäure betrachtet werden könne, geht daraus hervor, dass bei Zusatz von mehr Kali Kieselsäure abgeschieden und das Salz ganz und gar in Fluorkalium verwandelt wird. Dessen ungeachtet sind einige Chemiker geneigt,

diese sauren Körper für Wasserstoffsäuren mit zusammengesetztem Radikal zu betrachten. Obgleich es gleichgültig sein kann, was man annimmt, wenn man sie nur immer auf einerlei Weise betrachtet, so muss man es doch, wie mir scheint, für eine Probe gelten lassen, dass eine Wasserstoffsäure ein zusammengesetztes Radikal enthalte, wenn ein Ueberschuss einer zugefügten Salzbasis die Zusammensetzung dieses Radikals bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft und auf nassem Wege nicht zerstört, und dass, umgekehrt, derjenige Körper nicht als ein Bestandtheil der Säure betrachtet werden könne, welcher von einem Alkali oder einer andern Salzbasis aus der Verbindung abgeschieden wird.

Die Wasserstoffsäuren sind im Allgemeinen in Wasser auflöslich, aber es ist von ihnen keine solche Verbindungsart mit Wasser bekannt, welche den wasserhaltigen Sauerstoffsäuren entspricht oder mit ihnen verglichen werden kann; im Gegentheil könnte man sagen, dass die wasserhaltigen Sauerstoffsäuren ihrer Natur nach mit den wasserfreien Wasserstoffsäuren analog seien, wie ich noch später bei der Lehre von den Salzen, welche durch Wasserstoffsäuren mit Basen gebildet werden, zu zeigen Gelegenheit haben werde.

Nur eine der Wasserstoffsäuren kann durch unmittelbare Berührung des Radikals mit Wasserstoffgas hervorgebracht werden, nämlich die Chlorwasserstoffsäure; aber die gewöhnlichste Art, die Wasserstoffsäure zu erhalten, ist, dass man eine Verbindung des Radikals der Wasserstoffsäure mit einem derjenigen Metalle, welche das Wasser zersetzen können, mit einer wasserhaltigen Sauerstoffsäure, am gewöhnlichsten Schwefelsäure, behandelt, wobei sich das Metall auf Kosten des Wassers oxydirt, und der Wasserstoff, statt frei zu werden, sich mit dem abgeschiedenen Salzbilder oder Basenbilder zu einer Säure verbindet, welche als Gas entweicht, oder welche überdestillirt.

Wasserstoffsäuren mit einfachem Radikal.

1. Chlorwasserstoffsäure. (Salzsäure. Hydrochlorsäure.)

Diese unter dem Namen Salzsäure von Alters her bekannte Säure hatte diesen Namen vom Kochsalze erhalten, durch dessen Zersetzung mit Schwefelsäure man sie gewann.

Die Chlorwasserstoffsäure kommt in der Natur nur unter den Produkten vulcanischer Thätigkeit frei vor, wo sie eine der luftförmigen Materien ist, welche aus der Mündung der Vulcane ausgetrieben werden. Sie kommt auch bisweilen frei in Wasseransammlungen vulkanischer Gegenden vor.

Das Kochsalz besteht aus Chlor und dem Metalle Natrium; wenn es mit wasserhaltiger Schwefelsäure übergossen wird, so verbindet sich das Natrium mit dem Sauerstoff des Wassers zu dem Alkali Natron, und mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron, während sich Wasserstoff und Chlor im Entstehungszustande zu Chlorwasserstoffsäure verbinden.

Zur Bereitung der Säure bedient man sich eines Apparates, wie er auf Taf. III. Fig. 1. abgebildet ist. In die Retorte bringt man zuerst das Kochsalz, und durch die Tubulirung wird dann concentrirte Schwefelsäure eingegossen. Man bedient sich in diesem Falle gern einer sogenannten Sicherheitsröhre (S. deren Beschreibung im alphabetischen Verzeichnisse im letzten Bde.), durch welche die Säure in kleinen Antheilen allmählig zugegossen wird, und wodurch, obgleich die Säure frei einlaufen kann, doch dem sich entwickelnden Chlorwasserstoffsäuregas der Ausgang versperrt wird. Auf 100 Theile Kochsalz werden 84 Theile Schwefelsäure von 1,85 erfordert. So wie die Säure mit dem Kochsalze in Berührung kommt, so entsteht eine Gasentwickelung mit Aufblähen der Masse, welche unbedingt aus der Retorte übersteigen würde, wenn man alle Säure auf einmal zusetzte. Die Retorte wird an eine Vorlage anlutirt, welche ebenfalls tubulirt und mit einer Ableitungsröhre versehen ist, welche in eine, zur Hälfte mit destillirtem Wasser angefüllte Flasche geht. Mit der Vorlage be-

zweckt man, alles das, was zufälliger Weise übergehen könnte, so wie die weniger reine liquide Säure, welche gewöhnlich gegen das Ende der Operation überdestillirt, aufzufangen. Die Retorte wird auf einer Sandkapelle erhitzt; aber man fängt nicht eher an, Feuer darunter zu machen, als bis alle Schwefelsäure zugesetzt worden ist.

Da die Retorte bei dieser Operation gewöhnlich verloren geht, und tubulirte Retorten an vielen Orten sowohl theuer als schwer zu bekommen sind, so gebraucht man zu diesem Zwecke mit gleichem Vortheil entweder runde Glasbouteillen von passender Grösse, oder steinerne Krüge, in welche das Kochsalz eingeschüttet wird. In die Oeffnung des Gefässes steckt man einen passenden Pfropf von Holz, durch welchen zwei Röhren gehen, nämlich die vorher erwähnte Sicherheitsröhre, und eine nicht allzu dünne Röhre, zur Ableitung des Gases. Der Pfropf kann im Nothfall von Kork sein, welcher dann zwar von der Säure zerstört wird, aber dennoch vollkommen schliesst, wenn die Operation nicht allzulange dauert, oder mit Leichtigkeit durch einen anderen ersetzt werden kann, wenn er durchgefressen wird. Am besten ist es aber, hierzu Pfropfe von Speckstein anzuwenden. Die Fugen werden mit einem Lutum aus Thon und Leinölfirniss (S. Art. Kitt im letzten Bde.) dicht gemacht. Die Ableitungsröhre aus der Bouteille oder dem Kruge geht durch einen luftdicht in eine tubulirte Vorlage gesteckten Kork, welche dann sehr klein sein kann, und statt welcher man sich auch einer Flasche mit so weiter Oeffnung bedienen kann, dass die Ableitungsröhre für das Gas in denselben Kork gesteckt werden kann. Da hier die Wirkung der Säure auf den Kork nicht durch Wärme unterstützt wird, so hält derselbe in der Vorlage gewöhnlich während der Operation vollkommen dicht. Fig. 8. Taf. III. stellt einen solchen Apparat vor. A ist eine gewöhnliche grüne Bouteille, von ungefähr 200 bis 300 Cubikzoll Inhalt; B B ein auf einen Ofen passendes Gefäss (ein Sandbad), in welches die Bouteille gestellt und worin sie mit Sand umgeben wird; C die Sicherheitsröhre; D die Gasleitungsröhre, welche, gleich der vorhergehenden, luftdicht durch den durchlöcherten Pfropf von Holz gesteckt ist; E eine kleine tubulirte Vorlage zum Auffangen der überdestillirenden Flüssigkeit; F eine gekrümmte Röhre, welche durch den Kork

im Tubus der Vorlage gesteckt ist, und das Gas in die zur Hälfte mit Wasser gefüllte Flasche H leitet; I ein Uebersatz zum Tragen der Vorlage. Nachdem die Ableitungsröhre in den Kork befestigt ist, umgiebt man das aus dem Kork hervorstehende Ende G derselben mit einem Platindrathe, den man so umbiegt, dass er gleichsam eine in die Vorlage reichende Verlängerung der Röhre bildet; hiermit wird bezweckt, dass die gewöhnlich gelb gefärbte Flüssigkeit, welche sich zu Ende der Operation in der Röhre zu verdichten anfängt, in die Vorlage zurückfliesse; denn ohne diese Vorrichtung würde sie durch den Gasstrom beständig vorwärts und bis in die Flasche getrieben, die reine Säure in dieser also verunreinigt werden. — Die Bereitung der Chlorwasserstoffsäure in liquider Form ist eine der gewöhnlichsten Operationen in den Laboratorien der Chemiker, und sie ist eines der am meisten gebrauchten Reagentien, dessen absolute Reinheit so nothwendig ist, dass man sich bei Anschaffung desselben nicht auf die Fabrikanten verlassen darf.

Ehemals bereitete man diese Säure meistens auf die Weise, dass die Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und die Chlorwasserstoffsäure in flüssiger Gestalt aus der Retorte in die Vorlage überdestillirt wurde. Es war dabei gewöhnlich nothwendig, die Säure noch einmal umzudestilliren, um sie rein zu erhalten. Aber auf die oben beschriebene Art wird die Säure in Gasgestalt entwickelt, und es geht nur Chlorwasserstoffgas durch die Ableitungsröhre aus der Vorlage in das Wasser der zur Aufnahme der Säure bestimmten Flasche. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei, und würde endlich, wenn man sie nicht künstlich abkühlte, so heiss werden, dass dadurch die Absorption des Gases in bedeutendem Grade erschwert würde. Desshalb stellt man diese Flasche in ein anderes Gefäss, welches mit kaltem Wasser gefüllt ist, das man entweder oft erneuert, oder, wenn es die Gelegenheit zulässt, mit Eis oder Schnee abkühlt. Das im Anfang kommende Gas geht durch das Wasser durch, und die Blasen hinterlassen einen schwachen Rauch, wenn sie auf der Oberfläche zerspringen. Diess ist bloss atmosphärische Luft aus dem Gefässe, welche mit schon zu Dunst condensirtem chlorwasserstoffsauren Gase vermischt ist. Die Menge der Luft vermindert sich bald, die aufsteigenden

Blasen werden immer kleiner und verschwinden endlich ganz. Das mit Heftigkeit ausströmende Gas wird dann mit einem klingenden Laute absorbirt, welcher durch das Zusammenschlagen der Flüssigkeit beim Verschwinden des Gases verursacht wird, und zugleich sieht man eine schwere Flüssigkeit in dicken Streifen unaufhörlich von der Mündung der Röhre herunter nach dem Boden der Flasche fliessen. Wegen dieses Umstandes braucht man die Leitungsröhre nicht tief in das Wasser einzusenken, sondern dieselbe nur die Oberfläche des Wassers berühren zu lassen, denn dieses wird immer zuerst an dem Boden, und zuletzt erst an der Oberfläche gesättigt. Je weniger die Röhre in das Wasser taucht, um so leichter ist es, den Apparat dicht zu erhalten, aus leicht einzusehenden Gründen. Wenn das Gas anfängt, nicht mehr absorbirt zu werden, so vertauscht man die Flasche mit einer anderen, mit frischem Wasser gefüllten Flasche.

Will man das Gas mit Beibehaltung seines gasförmigen Zustandes aufsammeln, so vertauscht man die Leitungsröhre mit einer anderen, welche so gebogen ist, dass sie in einen Quecksilberapparat geleitet werden kann; und die Sicherheitsröhre verschliesst man entweder mit einem Kork, oder giesst Quecksilber in dieselbe, denn sonst würde der Druck des Quecksilbers im Apparat das Gas durch die Sicherheitsröhre drängen. Man darf das Gas nicht eher über Quecksilber auffangen, als bis die Operation schon so lange gedauert hat, dass das Gas ohne merkbaren Rückstand vom Wasser verschluckt wird. Wie sehr man auch die Operation im Grossen vornehmen mag, so wird doch die vom Anfange der Operation im Gefässe befindliche atmosphärische Luft, wiewohl ihre Menge beständig abnimmt, doch nie absolut ausgetrieben, sondern immer findet man, dass eine, jedoch höchst wenig wahrnehmbare Menge, nach der Verschluckung des Gases, im Wasser übrig bleibt.

Das Kochsalz und die Schwefelsäure, welche man anwendet, sind selten so absolut frei von Feuchtigkeit, dass sich nicht etwas Wasser vorfinde, welches zur Erzeugung des Chlorwasserstoffgases nicht nöthig ist. Gegen das Ende der Operation destillirt dieses Wasser über, und die Gefässe füllen sich dabei mit Wasserdämpfen, welche sich bei der geringsten Abkühlung des Apparats condensiren, und dadurch

einen luftleeren Raum verursachen, zu dessen Ausfüllung die äussere Luft die Säure durch die Ableitungsröhre in die Vorlage pressen würde. Um dem zuvorzukommen, ist die Sicherheitsröhre so eingerichtet, dass die Luft auf diesem Wege mit Leichtigkeit eindringen, aber das Chlorwasserstoffsäuregas durch denselben nicht entweichen kann.

Die Chlorwasserstoffsäure ist ein Gas, welches bei der gewöhnlichen Temperatur und dem gewöhnlichen Drucke der Luft beständig ist, welches aber bei einem Drucke von 40 Atmosphären und bei einer Temperatur von $+ 10^0$ in liquide Gestalt gebracht werden kann. Davy behandelte Salmiak mit Schwefelsäure in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre, auf die Weise, wie ich schon oben bei der Kohlensäure erwähnte, und erhielt dadurch eine gelbliche Flüssigkeit. Faraday zeigte hierauf, dass diese Farbe von einem Eisengehalte herrührte, und dass die flüssige Chlorwasserstoffsäure farblos ist. Nach Neumann, welcher diese Angabe zwar bestätigt gefunden hat, rührt indessen die gelbe Farbe noch öfter von organischen Materien als von Eisen her, und kann ausgebleicht werden, wenn man die Röhre in den Sonnenschein stellt. Sie bricht das Licht weniger als Wasser.

Das Chlorwasserstoffsäuregas ist farblos. Es hat einen scharfen und erstickend sauren Geruch, und raucht stark an der Luft, was davon herrührt, dass es in der Luft Wassergas condensirt, und sich damit in eine fein zertheilte wässrige Chlorwasserstoffsäure verwandelt, welche dann den sichtbaren Rauch bildet. Das spec. Gewicht des Chlorwasserstoffsäuregases wird zwischen 1,23 und 1,278 angegeben. Da dieses Gas, nach dem, was ich schon beim Chlor (Th. I. S. 234.) anführte, aus gleichen Volumen Wasserstoffgas und Chlorgas ohne Condensation besteht, so muss sein spec. Gewicht, wenn es nach dem des Chlorgases und des Wasserstoffgases berechnet wird, 1,269 sein, was zwischen beiden obigen Zahlen liegt.

Das Chlorwasserstoffsäuregas wird durch Kohle, selbst in der strengsten Hitze, nicht zersetzt, dagegen wird es von denjenigen Metallen zersetzt, welche das Wasser zersetzen, und diese verbinden sich mit dem Chlor und hinterlassen Wasserstoffgas, welches die Hälfte vom Volumen des sauren

Gases beträgt. Die Metalloxyde zersetzen es auf die Weise, dass sich das Chlor mit dem Metalle, und der Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser verbindet, welches, wenn der Versuch bei erhöhter Temperatur vorgenommen wird, von dem Chlormetalle abdestillirt. Die am stärksten basischen Oxyde bringen bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, durch die Zersetzung des Chlorwasserstoffsäuregases, einen hohen Grad von Hitze hervor. Bringt man z. B. wasserfreie reine Baryterde in Chlorwasserstoffsäuregas, so verwandelt sie sich unter Feuererscheinung in Chlorbarium, und es condensirt sich Wasser auf der innern Fläche des Glasgefässes. — Ohne die Gegenwart eines Körpers, womit sich das Chlor verbinden kann, lässt das Gas nicht so leicht seinen Wasserstoff fahren, und wenn man Chlorwasserstoffsäuregas mit Sauerstoffgas vermischt und durch das Gemisch elektrische Funken leitet, so entsteht wohl etwas Wasser und freies Chlor, aber die Zersetzung geht, nach Henry's Versuchen, nicht über $\frac{1}{35}$ vom Volumen des Gases.

Das Chlorwasserstoffsäuregas wird mit einer solchen Begierde vom Wasser verschluckt, dass sich ein mit diesem Gase gefülltes Gefäss, welches unter Wasser geöffnet wird, mit derselben Heftigkeit mit Wasser füllt, als wenn es luftleer gewesen wäre. Es ist diess ein schöner Versuch, welcher am besten auf die Art gelingt, dass man z. B. eine Flasche, nachdem sie über Quecksilber mit Gas fast angefüllt worden ist, mit dem Finger verschliesst, und dann mit der Oeffnung nach unten in ein Gefäss mit Wasser bringt, in welchem sie unter der Oberfläche desselben geöffnet wird.

Das mit Chlorwasserstoffsäuregas gesättigte Wasser bildet die sogenannte concentrirte Salzsäure. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft einen dicken, weissen Dampf ausstösst, einen stechenden, sauren Geruch und einen ätzend sauren Geschmack hat. Wird die Temperatur des Wassers bei oder nahe bei 0° erhalten, und dasselbe bei dieser Temperatur mit dem sauren Gase gesättigt, so kann das spec. Gewicht der Säure bis zu 1,2109 erhalten werden, und sie enthält dann ihr 480faches Volumen Gas. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft gesättigt, wird ihr spec. Gewicht 1,192. Die Flüssigkeit enthält dann 0,383 ihres Gewichts absorbirtes Chlorwasserstoffsäuregas. 1 Th.

Kochsalz giebt so viel saures Gas, als 1 Th. Wasser sättigt, dessen Gewicht dabei zu 1,62 vermehrt wird. Die mit Chlorwasserstoffgas vollkommen gesättigte Säure kocht bei jeder Temperatur über derjenigen, bei welcher sie gesättigt worden ist; aber eine Säure von 1,19 spec. Gewicht kocht, nach Dalton's Versuchen, in Destillationsgefässen erst bei + 60°, wobei sich ihr Gehalt an Chlorwasserstoffgas beständig vermindert, während sich allmählig der Kochpunkt bis zu + 110° erhöht, worauf die Flüssigkeit unverändert, und ohne weiter vom sauren Gase etwas abzugeben, überdestillirt. Das spec. Gewicht der Flüssigkeit ist dann 1,094. Kocht man ein Chlorwasserstoffsäure haltendes Wasser von einem geringeren spec. Gewichte, so entweicht das meiste Wasser, bis dass sich die Säure so concentrirt hat, dass ihr spec. Gewicht 1,094 geworden ist, worauf sie unverändert überdestillirt.

Die concentrirte Chlorwasserstoffsäure verhält sich zu organischen Materien gerade so wie die Schwefelsäure; sie schwärzt dieselben und zerstört ihre Zusammensetzung, aber sie übt diese zerstörende Wirkung weniger auf thierische als auf vegetabilische Materien aus. In verdünntem Zustande ist sie unwirksam; tropft man aber einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure auf Leinen oder Baumwolle, und lässt man die Säure durch Verdampfen sich concentriren, so wird die angefeuchtete Stelle mürbe und zerfällt. Die wässrige Säure hat bisweilen eine gelbe Farbe. Die gewöhnlichste Ursache davon ist etwas zersetzte organische Substanz, z. B. Lutum, Kork, oder eine andere zur Zusammensetzung des Apparates benutzte Materie. Bei der im Handel vorkommenden Säure, welche gegenwärtig in ausserordentlicher Menge als Nebenprodukt bei der Fabrikation der Soda gewonnen wird, rührt diese Farbe hauptsächlich von Eisen her. Bisweilen auch setzt die Säure, nachdem sie einige Tage gestanden hat, ein rothes Pulver ab, welches Selen ist, und von einem Selen-Gehalte der Schwefelsäure herrührt. In keinem von diesen Fällen kann diese Säure als Reagens zu Untersuchungen angewandt werden, wenn sie auch zu technischem Behufe ganz brauchbar ist.

Folgende Tabelle, von Edm. Davy, zeigt die verschie-

dene Concentration der Säure bei verschiedenem specifischen Gewichte:

Spec. Gewicht.	Chlorwasserstoffsäure in Procent.	Spec. Gew.	Chlorwasserstoffsäure in Procent.
1,21	42,43	1,10	20,20
1,20	40,80	1,09	18,18
1,19	38,38	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,00
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

Das Chlorwasserstoffsäuregas besteht in 100 Theilen aus 97,26 Chlor und 2,74 Wasserstoff, was 1 Atom von jedem Elemente ausmacht. Sein Atom wiegt 227,566; allein mit Basen verbindet es sich in einem solchen Verhältniss, dass für jedes Atom Sauerstoff in der Basis 2 Atome Chlorwasserstoffsäure aufgenommen werden, weil jedes Sauerstoff-Atom in der Basis 2 Atome Wasserstoff braucht, um Wasser zu bilden. Dasselbe gilt für die Wasserstoffsäuren aller Salzbilder. Das Doppelatom der Chlorwasserstoffsäure ist daher eine häufiger anwendbare Zahl. Es wiegt 455,132, und wird durch $\mathrm{\overline{Cl}\,\overline{H}}$ vorgestellt.

Ich habe erwähnt, dass die Chlorwasserstoffsäure eines der am meisten in der Chemie angewandten Reagentien ist. Ihre Anwendung in Künsten und Gewerben ist ebenfalls sehr ausgedehnt, wesshalb eine genaue Kenntniss von der Natur dieser Säure für den praktischen Chemiker von grösserer Nothwendigkeit ist, als die vieler anderen Säuren.

Königswasser. Wird die Chlorwasserstoffsäure mit Salpetersäure vermischt, so verändert sich sogleich das Ansehen der Flüssigkeit, die Farblosigkeit geht in Gelb über, und sie nimmt, wenn die Säuren concentrirt waren, einen Geruch nach Chlor und salpetriger Säure an. Dieses Gemisch hat den technischen Namen Königswasser, *Aqua regis* oder

regia erhalten, aus dem Grunde, weil es das beste Auflösungsmittel für das Gold ist, welches von den älteren Chemikern der König der Metalle genannt wurde. Man erhält es am besten, wenn zwei Theile Salzsäure mit 1 Th. Scheidewasser vermischt werden; öfters bereitet man es auch aus Salzsäure, in welcher man Salpeter auflöst, oder aus Scheidewasser, in welchem man Kochsalz auflöst. Die Eigenschaft dieses Gemisches, Metalle besser aufzulösen, als es jede der Säuren für sich thun würde, erklärt sich daraus, dass sich in der Flüssigkeit auf Kosten der Salpetersäure Chlor bildet, indem diese vom Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure zu salpetriger Säure reducirt wird, und die gelbe Farbe rührt sowohl von dieser als von Chlor her, welche beide eine gelbe Farbe besitzen. Die Zersetzung geht indessen nicht weiter, als bis die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt ist, und es entwickelt sich kein Chlorgas, wenn die Flüssigkeit nicht erhitzt wird, wo dann die Zersetzung so lange vor sich geht, bis eine der Säuren zersetzt ist. Wird ein Metall in Königswasser gebracht, so nimmt es Chlor auf, löst sich in der Flüssigkeit auf, und die Operation dauert so lange, bis alles Metall in Chlormetall verwandelt, oder eine der Säuren zersetzt ist. Der Fortgang der Operation beruht dann darauf, dass sich die Flüssigkeit nie mit freiem Chlor sättigen kann, weil dieses von dem Metalle weggenommen wird. In der Wärme geht diese Auflösung schneller vor sich als in der Kälte; wendet man aber das Königswasser zu concentrirt an, so kann man leicht viel Chlor verlieren, wenn man Wärme anbringt. Bei der Auflösung eines Metalles in Königswasser wird Stickoxydgas entwickelt, und man könnte desshalb auf die Vermuthung kommen, dass der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure die Salpetersäure bis zu Stickoxyd reducire; aber Humphry Davy hat durch Versuche gezeigt, dass einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und salpetriger Säure die Eigenschaften des Königswassers ganz mangeln. Die Entwickelung von Stickoxydgas rührt folglich von der freiwilligen Zersetzung der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxydgas her, deren ich bei dieser Säure erwähnte. Das Königswasser wird allgemein zur Auflösung von Gold, Platin und Schwefelmetallen, und zur Oxydation des Schwefels zu Säure, und in mehreren ähnlichen Fällen benutzt.

2. Bromwasserstoffsäure.

Die Angaben von Balard, dem Entdecker der Bromwasserstoffsäure, sind die einzigen, welche man bis jetzt über diese Säure besitzt.

Brom und Wasserstoff vereinigen sich nur schwierig mit einander. Das Sonnenlicht trägt nichts zu ihrer Vereinigung bei, allein bei einer erhöhten Temperatur verbinden sie sich, wiewohl langsam. Das Brom scheidet das Jod, den Schwefel und den Phosphor aus ihren Verbindungen mit Wasserstoff aus, und bildet Bromwasserstoffsäure; aber das Wasser zersetzt es bei keiner Temperatur.

Bromwasserstoffsäure kann man erhalten durch Destillation von Bromkalium mit concentrirter Schwefelsäure; auf diese Weise erhält man aber die Säure mit Brom und mit schwefliger Säure vermischt, weil der Wasserstoff der Bromwasserstoffsäure einen Antheil Schwefelsäure zersetzt. Die beste Methode besteht darin, dass man Brom und Phosphor unter einer kleinen Menge Wasser mit einander in Berührung bringt; es bildet sich dann Phosphor-Bromür oder -Bromid, welches sich mit Wasser zersetzt, unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäuregas, welches man über Quecksilber auffängt oder von Wasser absorbiren lässt, gerade so wie es von der Chlorwasserstoffsäure angegeben ist.

Das Bromwasserstoffsäuregas ist farblos und bildet an der Luft einen dicken Rauch. Es riecht wie Chlorwasserstoffsäuregas. Sein spec. Gew. ist 2,731. Für sich oder mit Sauerstoffgas gemengt, durch eine glühende Röhre geleitet, verändert es sich nicht. Zu den Metallen und ihren Oxyden verhält es sich ganz wie das Chlorwasserstoffsäuregas. Chlor scheidet das Brom daraus ab, und verwandelt sich in Chlorwasserstoffsäure. Das Bromwasserstoffsäuregas wird augenblicklich vom Wasser absorbirt, welches, wenn es damit gesättigt ist, rauchend wird.

Die so erhaltene flüssige Bromwasserstoffsäure hat ein grösseres spec. Gew. als die Chlorwasserstoffsäure. Sie ist farblos, sehr sauer, und erhält sich in der Luft ohne Veränderung; sie löst Brom in grösserer Menge auf, als Wasser für sich, und wird dadurch dunkelroth. Ob diese Auflösung eine proportionirte Verbindung zwischen Wasserstoff und einer

grösseren Menge Brom, oder eine blosse Auflösung sei, ist nicht ausgemacht. Bei der Destillation verflüchtigt sich das Brom, und der grösste Theil der Bromwasserstoffsäure bleibt in der Retorte. Von Salpetersäure wird diese Säure zersetzt; es wird etwas Brom frei, und es bildet sich ein Königswasser, welches Gold und Platin auflöst.

Die Zusammensetzung der Bromwasserstoffsäure ist analog der der Chlorwasserstoffsäure. Sie besteht aus gleichen Volumen ihrer Elemente, ohne Verdichtung mit einander verbunden, so dass, wenn man das Gas mittelst Kaliums zersetzt, sich Bromkalium bildet und ein halbes Vol. Wasserstoffgas zurückbleibt. In 100 Gewichtstheilen besteht diese Säure aus 98,73 Brom und 1,27 Wasserstoff. Ihr Doppelatom, B̶ H̶, wiegt 990,786.

Die Bromwasserstoffsäure kann sich mit Phosphorwasserstoff verbinden. Man erhält die Verbindung in kleinen würfelförmigen Krystallen auf der innern Seite der Glasglocke angeschossen, wenn man die beiden Gase über Quecksilber mit einander mengt. In grossen, theils klaren, theils undurchsichtigen Würfeln erhält man sie auf folgende Weise: In Phosphorwasserstoffgas, welches in einer Glasglocke über Quecksilber enthalten ist, lässt man ein wenig Bromkiesel aufsteigen. So lange kein Wasser zugegen ist, wirken sie nicht auf einander; das Gas verliert nur seine Selbstentzündlichkeit, wenn es selbstentzündliches war. Wird aber ein Tropfen Wasser hinzugesetzt, so entsteht Kieselsäure und Bromwasserstoffsäure, welche sich allmählig in Gasform entwickelt, und wodurch die Vereinigung langsamer vor sich geht und die Krystalle sich besser ausbilden können. Wenn der erste Tropfen Wasser zersetzt ist, lässt man noch einen zweiten hinzu, und ist der Bromkiesel ganz zersetzt, so lässt man das übrig gebliebene Phosphorwasserstoffgas auf die Weise aus der Glocke, dass man dieselbe in das Quecksilber einsenkt und das Gas Blase für Blase herauslässt, ohne welche Vorsicht sich das Gas in der Glocke, und zugleich auch die neugebildete Verbindung entzünden könnte.

Diese Art von Verbindung, welche die Chlorwasserstoffsäure nicht eingeht, wohl aber die Jodwasserstoffsäure, ist zuerst bei der letztern von Dulong, und später bei der Bromwasserstoffsäure von Serullas entdeckt worden. Sie hat einige Analogie mit den Ammoniumsalzen, und ist so

zusammengesetzt, dass, wenn man jedes Atom Phosphor durch ein At. Stickstoff ersetzt, Brom- oder Jod-Ammonium entsteht. Auch findet hierbei der bemerkenswerthe Umstand statt, dass sowohl diese letzteren, als jene Phosphorwasserstoff-Verbindungen in Würfeln krystallisiren.

Der bromwasserstoffsaure Phosphorwasserstoff kann, so lange er sich in einer nicht sauerstoffgashaltigen Gasart befindet, von einer Stelle des Gefässes zur anderen sublimirt werden. In der Luft erhitzt, entzünden sich die Krystalle und verbrennen. Sie ziehen Feuchtigkeit an und zersetzen sich mit Entwickelung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas; in verschlossenen Gefässen lassen sie sich aufbewahren. Mit Wasser übergossen, zersetzen sie sich so rasch, dass das Gas mit Aufbrausen entweicht und flüssige Bromwasserstoffsäure zurückbleibt. Diese Verbindung besteht aus 1 Atom Bromwasserstoffsäure und 1 At. Phosphorwasserstoff, $PH^3 + BH$, und enthält in 100 Theilen 69,75 Th. Bromwasserstoffsäure und 30,25 Th. Phosphorwasserstoff.

3. Jodwasserstoffsäure.

Die Jodwasserstoffsäure kommt nicht frei in der Natur vor, und sie kann auch nicht mit Vortheil dadurch bereitet werden, dass ein Jodmetall, z. B. Jodnatrium, mit wasserhaltiger Schwefelsäure behandelt wird, weil die Jodwasserstoffsäure durch die Schwefelsäure zersetzt wird, wobei sich Wasser und schweflige Säure bilden, während Jod in freier Gestalt abgeschieden wird.

Man hat mehrere Arten, die Jodwasserstoffsäure zu bereiten, je nachdem man sie in Gasgestalt, oder, mit Wasser verbunden, in flüssiger Gestalt zu erhalten wünscht. Gasförmig wird sie auf folgende Weise erhalten: In einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre, oder in einem schmalen Glaskolben vermengt man 9 Th. Jod mit 1 Th. Phosphor, und bedeckt darauf das Gemenge mit einer Lage von Glaspulver. Das Gemenge wird hierauf erwärmt, bis die Verbindung vor sich gegangen ist, und nachdem sich das Glas wieder abgekühlt hat, feuchtet man das Glaspulver mit Wasser an, versieht die Oeffnung des Kolbens mit einem Korke, durch welchen eine zur Auffangung des Gases schickliche Röhre geht. Sobald der Jodphosphor vom Wasser be-

rührt wird, bildet sich phosphorige Säure und Jodwasserstoffsäure, welche, da das Wasser nicht zu ihrer Condensation hinreicht, in Gasgestalt entweicht. Es kann nicht über Quecksilber aufgefangen werden, weil dieses sehr schnell Jod daraus aufnimmt und freies Wasserstoffgas zurücklässt; noch weniger kann es über Wasser aufgesammelt werden, weil es von diesem bald condensirt wird. Man muss es desshalb durch eine lange Röhre, welche bis auf den Boden einer stehenden Flasche reicht, in diese hineinleiten, und darauf achten, bis sich die Flasche mit so viel Gas gefüllt hat, dass es oben heraus entweicht, worauf man die Flasche mit einer anderen vertauscht, gerade so, wie ich es beim Chlor beschrieben habe. Anfangs entwickelt sich das Gas ohne Anwendung von Wärme, später muss aber die Entwickelung durch eine gelinde erhöhte Temperatur unterstützt werden.

Die leichteste Methode, Jodwasserstoffsäuregas zu bereiten, soll nach F. d'Arcet darin bestehen, dass man unterphosphorige Säure, die so concentrirt ist, dass sie beim Erhitzen Phosphorwasserstoffgas entwickelt, in einem passenden Gasentwickelungsapparat mit ihrem gleichen Gewicht Jod vermischt, und das Gemenge gelinde erhitzt. Die Entwickelung des sauren Gases geschieht rasch und gleichförmig. Man kann es in diesem Falle über Quecksilber aufsammeln, weil sich das Gefäss zu rasch füllt, als dass das Gas Zeit hätte, auf das Quecksilber zu wirken. Die zurückbleibende Phosphorsäure ist weiss, und scheint die, weiter unten beschriebene Verbindung von Phosphorwasserstoff mit Jodwasserstoffsäure zu enthalten.

Das Jodwasserstoffsäuregas gleicht in seinen Eigenschaften dem Chlorwasserstoffsäuregas. Es ist farblos, raucht an der Luft, riecht sauer und erstickend, und wird in grosser Menge von Wasser absorbirt. Es ist eines der schwersten Gase. Sein spec. Gewicht ist 4,443, nach Gay-Lussac's Wägung, und es besteht aus gleichen Volumen Jodgas und Wasserstoffgas, welche sich bei der Verbindung nicht condensirt haben. Hiernach wird das berechnete spec. Gewicht 4,3849. Wird dieses Gas für sich erhitzt, so wird es bei der Glühhitze einem Theile nach in Wasserstoffgas und Jodgas zersetzt; wenn es aber mit Sauerstoffgas gemengt ist, so verwandelt

verwandelt es sich vollkommen in Wasser und Jod. Alle oxydirte Körper, welche mit keiner ausgezeichnet starken Affinität den Sauerstoff festhalten, z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorsäure, Jodsäure, Eisenoxydsalze u. a. m., oxydiren den Wasserstoff und scheiden Jod ab. Wird es mit Chlorgas gemengt, so entsteht Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Jod. Die Metalle nehmen Jod daraus auf, und hinterlassen das halbe Volumen Wasserstoffgas. Die Metalloxyde bilden Wasser und Jodmetalle. Es ist noch unbekannt, ob dieses Gas durch Druck flüssig gemacht werden kann.

Wässrige Jodwasserstoffsäure erhält man, entweder wenn Wasser mit dem, auf die eben beschriebene Weise bereiteten Gase gesättigt, oder wenn Jod mit Wasser angerührt und hierdurch ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet wird, während man die Flüssigkeit beständig umrührt. Es verbindet sich hierbei das Jod mit dem Wasserstoff, und der Schwefel wird ausgeschieden. Man setzt die Operation so lange fort, bis die Flüssigkeit einen Ueberschuss an Schwefelwasserstoffgas enthält, worauf man sie zur Verjagung dieses Ueberschusses erhitzt, dann filtrirt und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Bei dieser Operation muss die Masse desshalb beständig umgerührt werden, weil sonst der ausgefällte Schwefel mit dem noch nicht in Säure verwandelten Jod zusammenbäckt, welches dann vom Schwefel so umschlossen wird, dass es nicht mehr mit dem Schwefelwasserstoffgase in Berührung kommen kann. Man wurde hierdurch unrichtigerweise veranlasst, diesen gefällten Schwefel als eine Verbindung von Schwefel mit Jod und Wasserstoff zu betrachten.

Die Jodwasserstoffsäure wird vom Wasser eben so heftig wie die Chlorwasserstoffsäure verschluckt, aber erstere wird in weit grösserer Menge davon aufgenommen. Die gesättigte Flüssigkeit ist farblos und rauchend, und dem Geschmack und Geruch nach der rauchenden Chlorwasserstoffsäure gleich. Wird sie erhitzt, so entweicht, nach Gay-Lussac, Gas, bis das spec. Gewicht der übrigbleibenden Säure 1,70 wird. Ihr Kochpunkt fällt dann zwischen + 125° und + 128°. Wird wässrige Jodwasserstoffsäure in Berührung mit der Luft gelassen, so färbt sie sich nach und nach

gelb, braun und endlich ganz dunkelbraun. Diese Veränderung wird dadurch bewirkt, dass sich der Wasserstoff allmählig auf Kosten der Luft oxydirt, bis endlich nur die Hälfte desselben in Verbindung mit dem ganzen Jodgehalt übrig bleibt. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Jod bis zur Sättigung in wässriger Jodwasserstoffsäure auflöst.

Da das Jodgas das schwerste, und das Wasserstoffgas das leichteste der Gase ist, so fällt der procentische Gehalt von Wasserstoff in der Jodwasserstoffsäure sehr gering aus. Er beträgt im Jodwasserstoffgas 0,784 auf 99,216 Jod, und in der braunen Verbindung 0,394 auf 99,606 Jod. Die Jodwasserstoffsäure besteht aus einem Atom von jedem Elemente. Ihr Doppelatom wird durch $\mathrm{\bar{I}\,\bar{H}}$ vorgestellt und wiegt 1591,979. Die braune Verbindung besteht aus 1 At. Wasserstoff und 2 At. Jod; ihr Doppelatom, $\mathrm{\bar{I}^2\bar{H}}$, wiegt 3171,478.

Jodwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff. Diese Verbindung kann durch Vermischung der beiden Gase über Quecksilber erhalten werden. Am vortheilhaftesten aber erhält man sie auf folgende, von Serullas angegebene Weise: In eine tubulirte Glasretorte legt man 60 Th. Jod und 15 Th. fein granulirten Phosphor, und vermengt sie innig mit grobem Glaspulver; alsdann setzt man 8 bis 9 Th. Wasser hinzu. Nachdem man den Tubus der Retorte verschlossen hat, fügt man vermittelst eines Korks an den Hals derselben ein weiteres Glasrohr, dessen anderes Ende mit einem Kork verschlossen wird, durch den eine abwärts gebogene Glasröhre gesteckt ist, deren Mündung in Wasser tauchen kann. Indem das Gemenge in der Retorte gelinde erhitzt wird, entsteht Jodwasserstoffsäure und unterphosphorige Säure. Diese wird in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zersetzt, welches letztere sich mit der Jodwasserstoffsäure zu einem festen Körper verbindet, der sich in den oberen Theilen der Retorte sublimirt. Durch gelindes Erhitzen treibt man die Verbindung nicht allein aus der Retorte, sondern auch aus ihrem Hals, bis in das Glasrohr, worin sie sich in Gestalt einer harten Kruste ansetzt, die 12 bis 15 Theile wiegt. Die im Ueberschuss sich bildende Jodwasserstoffsäure entweicht durch die gekrümmte Röhre und wird vom Wasser aufgenommen. — Die Bildung dieser überschüssigen Säure scheint zu zeigen, dass in der Vorschrift zur Bereitung dieser Ver-

bindung die Quantität des Phosphors mit Vortheil vermehrt werden kann.

Die erhaltene salzartige Masse ist etwas gelblich, und muss, damit sie rein und farblos werde, nochmals sublimirt werden. Am besten ist es, hierbei noch eine geringe Spur Wasser hinzuzusetzen, weil sie dadurch in grösseren und regelmässigeren Krystallen erhalten wird. Durch das Wasser wird zwar eine geringe Menge davon zersetzt unter Bildung von concentrirter Jodwasserstoffsäure; da aber diese weniger flüchtig ist, als das Salz, so sublimirt sich dieses, mit Zurücklassung der Säure, die sich nicht eher verflüchtigt, als bis die Temperatur bis zu + 128° gestiegen ist; das Salz aber sublimirt sich schon bei viel niedrigerer Temperatur.

In Gasform mit Luft oder Sauerstoffgas gemengt, lässt sich diese Verbindung entzünden und verbrennt; für sich aber wird das Gas nicht zersetzt, selbst nicht, wenn es durch glühende Röhren von Glas oder Porzellan getrieben wird. Von Wasser und allen wasserhaltigen Flüssigkeiten wird die Verbindung zersetzt; in der Flüssigkeit bleibt Jodwasserstoffsäure, und es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas in seiner nicht selbstentzündlichen Modification. Bringt man die Verbindung über Quecksilber in Ammoniakgas, so wird sie in Jodammonium und in Phosphorwasserstoffgas, von demselben Volumen wie das Ammoniakgas, verwandelt; aber dieses Phosphorwasserstoffgas ist nun das selbstentzündliche. Auch bei der Zersetzung durch liquides kaustisches Ammoniak, wird das entwickelte Gas selbstentzündlich. Sauerstoffgas, atmosphärische Luft, Kohlensäure-, Chlorwasserstoffsäure- und Schwefelwasserstoffgas sind bei gewöhnlicher Lufttemperatur ohne Wirkung darauf. Von liquiden concentrirten Säuren wird sie zersetzt. In Schwefelsäure entwickelt sie ein Gemenge von Schwefligsäure- und Schwefelwasserstoffgas, und in der Säure schlägt sich Schwefel, Phosphor und Jod nieder. Salpetersäure, Chlorsäure, Bromsäure oder Jodsäure, auf die Verbindung getropft, zersetzen dieselbe unter Feuer-Erscheinung. Von concentrirter Jodwasserstoffsäure wird sie nicht angegriffen. Chlorsaures, bromsaures und jodsaures Kali entzündet dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur. Salpeter muss dazu erst erhitzt werden, eben so überchlorsaures Kali. Metalloxydsalze werden davon in der Art verändert, dass zuerst die Jodwasserstoffsäure

ihre Reaction äussert und Phosphorwasserstoff frei wird, wenn das Metallsalz in unzureichender Menge vorhanden war; oder es äussert auch das letztere Gas seine Wirkung auf den überschüssig vorhandenen Antheil des Salzes. Gepulvertes salpetersaures Silberoxyd, auf das Salz gestreut, bildet, unter heftiger Zersetzung der Salpetersäure, Jodsilber und phosphorsaures Silberoxyd. Wird bloss Silberoxyd darauf gestreut, so entsteht Jodsilber, und es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas, welches sich entzündet. Wird das Salz mit Quecksilberbromid vermischt, so entsteht eine Doppelzersetzung; man erhält Quecksilberjodid und bromwasserstoffsauren Phosphorwasserstoff, jedoch gemengt mit unzersetztem jodwasserstoffsauren Salze; zugleich wird etwas Bromwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas abgeschieden. Mit Cyanverbindungen erhält man ein Jodür, Cyanwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas. — Vom wasserfreien Alkohol wird das Salz ebenfalls zersetzt; es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas und es bildet sich Jodwasserstoffäther, welcher aus der Flüssigkeit durch Wasser niedergeschlagen wird.

Diese Verbindung besteht aus 1 Atom Jodwasserstoffsäure und 1 At. Phosphorwasserstoff, $PH^3 + IH$, und enthält in 100 Th. Jodwasserstoffsäure 78,744 und Phosphorwasserstoff 21,256.

4. Fluorwasserstoffsäure.

Die Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure) kommt nicht fertig gebildet in der Natur vor. Man bereitet sie aus dem Flussspath, einem Mineral, welches eine Verbindung von Fluor mit Calcium ist. Wiewohl schon 1670 Schwankhard in Nürnberg vermittelst Flussspath und Schwefelsäure in Glas zu ätzen verstand, blieb doch die Ursache dieser Erscheinung ein ganzes Jahrhundert den Chemikern verborgen.

Scheele zeigte 1771, dass diese Eigenschaft, in Glas zu ätzen, von einer eigenen Säure herrühre, welche durch Schwefelsäure aus dem Flussspath entwickelt werde. Aber die Säure, welche Scheele unter dem Namen Flussspathsäure beschrieb, war nicht rein, sondern durch sehr viel Kieselsäure verunreinigt, wodurch viele Streitigkeiten über ihre wahre Natur entstanden, bis Wenzel im Jahre 1783 zeigte,

dass die Flusssäure kieselfrei und rauchend erhalten werde, wenn sie in passenden Apparaten von Metall bereitet würde. Gay-Lussac und Thénard gaben im Jahre 1810 bestimmtere Vorschriften zur Bereitung der reinen Säure, und beschrieben ihre bis dahin fast unbekannten Eigenschaften.

Man erhält concentrirte, wasserfreie Fluorwasserstoffsäure, wenn ein ausgesuchter, kieselfreier und reiner Flussspath zu sehr feinem Pulver gerieben, und mit seinem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte von Blei vermischt wird, deren langer Hals in eine kleinere Vorlage mündet. Die Säure entwickelt sich nicht sogleich, sondern das Gemenge wird zähe und halbdurchscheinend, und wenn eine Gasentwickelung entsteht, so rührt diese von Fluorkieselgas her, durch die Gegenwart von Kieselsäure gebildet, und es wird hierdurch immer ein sogleich sich zeigendes Aufblähen der Masse und Entwickelung eines rauchenden Gases verursacht. Die Vorlage wird mit Schnee oder gestossenem Eis umgeben und die Retorte gelinde erwärmt. Man hört bald die Masse in's Kochen kommen und die Säure destillirt über, wobei etwas davon durch die Fuge der Vorlage wegraucht; dessen ungeachtet aber darf man nicht lutiren, weil dadurch die Säure verunreinigt werden würde. Wenn alle Säure überdestillirt ist, so wird die Vorlage weggenommen, und die Säure in eine mit einem gut schliessenden Pfropf versehene Flasche von Platin oder Gold gegossen, wobei man sich vor dem Einathmen der Dämpfe wohl zu hüten hat. In Ermangelung dieser theueren Verwahrungs-Gefässe kann man sich einer bleiernen Flasche bedienen, an welcher sich jedoch keine Zinnlöthung befinden darf, weil diese von der Säure sehr schnell aufgelöst wird.

War der Flussspath rein und frei von fremden Materien, so ist die Säure farblos und wasserklar. Aber sehr oft enthält der Flussspath fein eingesprengte Theilchen von Bleiglanz (Schwefelblei), welcher das Wasser der Schwefelsäure zersetzt, und Schwefelwasserstoffgas und schwefligsaures Gas liefert; die Säure wird dann milchig und unklar von Schwefel, welcher sich jedoch bald absetzt.

Diese Gewinnung der Fluorwasserstoffsäure gründet sich darauf, dass das chemisch gebundene Wasser der Schwefelsäure zersetzt wird; der Sauerstoff desselben oxydirt das Cal-

cium zu Kalkerde, welche mit der Schwefelsäure Gyps bildet, und der Wasserstoff bildet mit dem Fluor Fluorwasserstoffsäure.

Diese Säure raucht stark an der Luft und ist sehr flüchtig. Ihr Kochpunkt, welcher nicht mit Sicherheit bestimmt ist, liegt nicht bedeutend über + 15°, wesshalb sie, da sie nur schwierig in diesem concentrirten Zustande aufzubewahren ist, gewiss nie so aufbewahrt werden darf. Sie wird bei — 20° nicht fest. Eine ihrer ausgezeichnetsten Eigenschaften ist, das Glas anzufressen. Wenn man das Metallgefäss, worin die concentrirte Säure aufbewahrt ist, unter Glocken von Glas stellt, so findet man diese in Kurzem so angelaufen, dass sie ihre Durchsichtigkeit verloren haben. Tropft man einen Tropfen der Säure auf ein Glas, so erhitzt sie sich, geräth sogleich in's Kochen, verfliegt als dicker Rauch, und lässt die Stelle, auf welcher sie sich befand, ausgefressen und mit einem Pulver bedeckt, welches aus den Bestandtheilen der Säure und des Glases besteht. Alle diese Wirkungen rühren von der ausgezeichneten Verwandtschaft der Säure zur Kieselsäure her, in Berührung mit welcher sie eine eigenthümliche gasförmige Verbindung bildet, welche ich später beschreiben werde. Aus diesem Grunde kann man sich keiner Glasgefässe bei Bereitung oder zur Aufbewahrung dieser Säure bedienen; denn die Gefässe werden davon zerfressen, und die erhaltene Säure enthält sehr viel Kieselsäure; und aus demselben Grunde konnte auch Scheele diese Säure nicht rein erhalten, denn er bediente sich zu ihrer Bereitung immer der Glasgefässe. — Mit Wasser verbindet sich die Fluorwasserstoffsäure mit gleicher Heftigkeit wie die Schwefelsäure, und lässt man die Säure tropfenweise in Wasser fallen, so verursacht jeder Tropfen ein Zischen, gleich einem eingetauchten glühenden Eisen.

Die mit Wasser vermischte Fluorwasserstoffsäure wird mit Vortheil zu verschiedenem chemischen Behufe angewandt, und kann leichter aufbewahrt werden, wesshalb man diese Säure lieber in dieser Form bereitet und anwendet. Zu diesem Behufe bedient man sich einer platten Bleiflasche, Tab. III. Fig. 9., in welcher der Flussspath mit Schwefelsäure vermischt wird. Diese Flasche wird mit einem eingeschmirgelten Pfropf von Blei verschlossen, welcher mit einer, wie

in Fig. 10. abgebildeten, niederwärts gebogenen Röhre von Blei versehen ist. In eine bleierne, destillirtes Wasser enthaltende Flasche wird die Röhre so eingeführt, dass sie nur die Oberfläche des Wassers berührt. Die Flasche stellt man in kaltes oder mit Eis gemengtes Wasser. Wenn der Bleipfropf nicht dicht hält, so kann man die Fuge entweder mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit geschmolzenem Kautschuck bestreichen, welches sowohl den sauren Dämpfen, als der Temperatur des Apparates vollkommen widersteht. Die Erwärmung geschieht am besten mittelst einer Oellampe. Wenn die Röhre in dem Recipienten unter die Oberfläche des Wassers reicht, so geschieht es leicht, dass durch zufällige Abkühlung des Apparates ein Theil der überdestillirten, mit dem Wasser vermischten Säure eingesogen, und die Operation dadurch verdorben wird. Als Recipienten kann man auch, statt der Bleiflasche, einen Tiegel oder eine Schale von Platin gebrauchen, in welche man Wasser giesst, und die man in mit Eis gemengtes Wasser stellt; hierdurch hat man den Vortheil, dass man besser sieht, wie die Leitungsröhre im Wasser steht. Man leitet die Säure so lange in's Wasser, bis es den gewünschten Grad von Concentration erlangt hat. — Es ist selten möglich, einen von Kieselsäure so freien Flussspath zu bekommen, dass man die erhaltene Säure als völlig davon frei betrachten kann. Sie muss desshalb noch einer Operation unterworfen werden, welche darin besteht, dass man so lange der Säure eine Auflösung von Fluorkalium tropfenweise zusetzt, als man noch einen gallertartigen Niederschlag dadurch entstehen sieht. Man kann auch so lange saures Fluorkalium in fester Form zusetzen, als dieses aufgelöst und durch Umrühren in dieselbe gallertartige Materie verwandelt wird. Dieser Niederschlag ist eine Verbindung von Fluorkalium mit Fluorkiesel. Sobald er sich abgesetzt hat, wird das Klare abgegossen und in einem kleinen Destillationsapparat von Platin umdestillirt. Das Destillat ist nun reine verdünnte Fluorwasserstoffsäure, welche in einer Flasche von Platin oder Gold aufbewahrt wird. Die beste Art, die Flasche zu verschliessen, ist mittelst eines auf den Hals der Flasche geschraubten Deckels (Hütchens), welcher auf einen um den Hals der Flasche gelegten Ring von mit Wachs getränktem Leder drückt. Für eine schwache Säure, für deren

Reinheit man weniger besorgt ist, kann man sich einer inwendig mit geschmolzenem Wachs überzogenen Glasflasche bedienen.

Die Fluorwasserstoffsäure verhält sich zu den Metallen im Allgemeinen wie die Sauerstoffsäuren, und entwickelt mit denjenigen, welche das Wasser zersetzen, Wasserstoffgas. In concentrirtem Zustande sind diese Einwirkungen heftig, und wenn z. B. Kalium auf concentrirte Säure geworfen wird, so entsteht Explosion mit Feuererscheinung. Aber diese Säure löst auch verschiedene brennbare Körper auf, welche nicht von andern Säuren, selbst nicht von Königswasser angegriffen werden. So löst sie, mit Entwickelung von Wasserstoffgas, ungeglühten Kiesel, Zirconium, Tantalum auf, und wenn sie mit Salpetersäure vermischt wird, so löst sie, unter Entwickelung von Stickoxydgas, geglühten Kiesel und Titan auf. Dagegen löst dieses Gemenge keines der edlen Metalle, wie Gold, Platin, auf, für welche das Königswasser das Auflösungsmittel ist. Verschiedene oxydirte Körper, welche nicht von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, lösen sich mit Leichtigkeit in Fluorwasserstoffsäure auf, z. B. Kieselsäure, Titansäure, Tantalsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure; und im Allgemeinen hat die Fluorwasserstoffsäure die Eigenschaft, sich mit anderen, besonders den schwächeren Säuren, auf eine solche Weise zu verbinden, dass dadurch Säuren gebildet werden, welche zu der eigenen Klasse von Wasserstoffsäuren mit zwei Radikalen gehören, deren ich S. 178. erwähnte, und wovon ich als Beispiel die flüssige Kiesel-Fluorwasserstoffsäure anführte.

Gay-Lussac und Thénard warnen vor den Wirkungen der Fluorwasserstoffsäure auf die Haut, die selbst in geringen Mengen äusserst heftig und unerträglich schmerzhaft sind, und bösartige Wunden verursachen, welche langsam heilen. Man braucht nur die Haut mit der Spitze einer Nadel zu berühren, die mit flüssiger Fluorwasserstoffsäure befeuchtet ist, um sich einer schlaflosen Nacht und zuweilen sogar Fieberanfällen auszusetzen. Einige junge Chemiker, welche bei ihren Versuchen behülflich waren, und dabei unvorsichtigerweise ihre Finger einige Sekunden lang den Dämpfen der Säure aussetzten, bekamen davon schwere Schäden, die erst nach mehreren Wochen heilten. Die gewöhnliche

Wirkung der Säure ist zuerst ein heftiger Schmerz auf der damit berührten Stelle, dann werden die umliegenden Theile weiss und schmerzhaft, und obenauf bildet sich eine Blase mit einer dicken weissen Decke, welche Eiter enthält. Die Säure verbindet sich so mit der Haut, dass sie selbst durch Kali nicht weggewaschen werden kann, wiewohl das Anfeuchten mit diesem den Schaden lindert; auch wird der Schmerz gemildert, wenn man die Blase so schnell wie möglich öffnet. Bei der verdünnten oder kieselhaltigen Fluorwasserstoffsäure verhindert die Anwesenheit des Wassers oder der Kieselsäure diese Wirkungen.

Wiewohl es noch nicht gelungen ist, das Fluor zu isoliren, so können wir doch mit grosser Genauigkeit die Proportionen bestimmen, nach denen es sich mit anderen Körpern verbindet. Die Fluorwasserstoffsäure besteht in 100 Th. aus 94,93 Th. Fluor und 5,07 Th. Wasserstoff. Es ist anzunehmen, dass diese Zahlen gleichen Atomen entsprechen. Das Gewicht des Doppelatoms, ĦF, ist 286,281.

Die Fluorwasserstoffsäure hat eine technische Anwendung, sie wird nämlich zum Graviren in Glas gebraucht. Man überzieht das Glas mit Aetzwachs oder Aetzfirniss und zeichnet in diesen Ueberzug, so dass das Glass entblösst wird. Man ätzt hierauf entweder mit der wässrigen oder mit der dampfförmigen Säure. In ersterem Falle formt man eine aufwärtsstehende Kante von Wachs um das Glas herum, und übergiesst es mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure. In dem anderen Falle vermischt man Flussspathpulver und Schwefelsäure in einem Platintiegel (oder einem Bleigefässe), welcher dann mit dem bezeichneten Glase bedeckt wird; hierauf erwärmt man das Gefäss so gelinde, dass das Aetzwachs nicht schmelzen kann. Bedient man sich flüssiger und verdünnter Säure, so erscheint das Gezeichnete polirt; hat man dagegen concentrirte oder dampfförmige Säure angewandt, so wird die Zeichnung matt und besser sichtbar. Die Ursache hiervon ist, dass sich in den Strichen Fluorkieselkalium festsetzt, welches durch die Einwirkung der Säure auf die Bestandtheile des Glases gebildet, dagegen aber, wenn die Säure verdünnt ist, von dem Wasser derselben weggespült wird, ohne sich befestigen zu können. Man benutzt diese Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure zur Entdeckung der Gegen-

wart von Fluor in Körpern, welche man untersuchen will. Diese Reaction bewirkt man so, dass man ein Glas so stark erwärmt, dass es, wenn es mit einem Stück Wachs bestrichen wird, einen dünnen Ueberzug von Wachs erhält. Nach der Erkaltung des Wachses zeichnet man mit der Spitze einer messingnen Nadel, z. B. einer Stecknadel, oder besser mit zugespitztem Blei oder Zinn hinein. Die zu untersuchende Materie wird zu feinem Pulver gerieben und mit Schwefelsäure in einem Platintiegel vermischt, welcher mit dem bezeichneten Glase bedeckt und dann mit der Vorsicht erwärmt wird, dass das Wachs nicht schmilzt. Nach einer halben Stunde wird das Glas abgenommen und vorsichtig zum Schmelzen des Wachses erwärmt, welches mit einem Tuche abgewischt wird; enthielt nun die Probe Fluor, so erscheint die Zeichnung auf dem Glase sichtbar. War der Gehalt davon sehr gering, so erscheint die Aetzung nicht unmittelbar; wenn man aber dann auf das Glas haucht, so wird sie sichtbar*). Hat man aber mit einem harten Körper, z. B. mit einer stählernen Spitze, in das Wachs gezeichnet, so kann die Zeichnung beim Anhauchen sichtbar werden, ohne dass Flusssäure mitgewirkt hat. — Enthält die Probe Kieselsäure, so entsteht öfter keine Reaction. Man legt jene dann in eine an beiden Enden offene Glasröhre von 8 bis 10 Zoll Länge, entweder nahe an die eine Oeffnung, oder auf ein kleines, in die Röhre geschobenes Stück Platinblech, senkt dieses Ende der Röhre nach unten und erhitzt die Probe durch die Löthrohrflamme zum Glühen, wobei der Flamme eine solche Richtung gegeben wird, dass die Produkte vom Glühen durch die Röhre getrieben werden. Die Hitze treibt dann Fluorkiesel aus, welcher sich mit dem von der Flamme gebildeten Wasser in der Röhre condensirt und Kieselsäure absetzt, welche, wenn dann die Feuchtigkeit

*) Die Erklärung hiervon ist, dass die Oberfläche des Glases ungleiche Mengen Wasser condensirt, da, wo sie polirt und wo sie weniger glatt ist, wahrscheinlich durch ungleiche Wärme-Radiation, wodurch sich die matten Stellen nicht so schnell durch das Anhauchen erwärmen. Man braucht z. B. nur auf eine Fensterscheibe mit Agalmatolith, einem weichen Minerale, zu schreiben und sie wohl abzutrocknen, so ist das Geschriebene nicht sichtbar; so wie man aber darauf haucht, so wird es sichtbar.

durch Erwärmung der Röhre verdunstet, als Flecke von Kieselsäure von der Grösse der Tropfen zurückbleibt.

Fluorbor. (Fluorborsäure.) Unter diesem Namen versteht man eine Verbindung von Fluor und Bor, welche ausgezeichnete Eigenschaften einer Säure hat, und welche 1810 von Gay-Lussac und Thénard entdeckt worden ist. Sie erhielten dieselbe, als sie ein Gemenge von 2 Th. feingeriebenem Flussspath und 1 Th. verglaster Borsäure in einem an dem einen Ende verschlossenen Flintenrohre erhitzten. Die Borsäure wirkt erst bei vollem Weissglühen auf den Flussspath, wobei sich borsaurer Kalk bildet und ein Gas entwickelt wird, welches Fluorbor ist, und welches man über Quecksilber auffängt. Die Erklärung dieser Zersetzung ist, dass sich das Metall Calcium im Flussspath auf Kosten eines Theiles Borsäure zu Kalkerde oxydirt, welche sich dann mit einem anderen Theile Borsäure zu borsaurem Kalke verbindet. Der reducirte Bor verbindet sich mit dem freiwerdenden Fluor und entweicht als Gas.

Nach John Davy's Versuchen kann diese Verbindung aus dem genannten Gemenge oder aus einem Gemenge von 1 Th. Flussspath und 1 Th. wasserfreiem Borax (borsaurem Natron) erhalten werden, wenn man diese Gemenge in Glasgefässen, im ersteren Falle mit 8 und im letzteren mit 12 Th. concentrirter Schwefelsäure übergiesst und gelinde erhitzt. Auf diese Weise erhält man jedoch nach meiner Erfahrung ein durch Fluorkiesel sehr verunreinigtes Gas, sowohl durch die Kieselsäure im Flussspathe, als die im Glase der Retorte.

Das Fluorborgas ist farblos und klar, bildet aber, wenn es in die Luft kommt, einen äusserst dicken Rauch. Sein spec. Gewicht ist 2,3709 nach J. Davy, und 2,3124 nach Dumas. Es röthet Lackmuspapier, greift das Glas nicht an, und verkohlt und zerstört organische Materien fast in höherem Grade als Schwefelsäure. Es wird weder durch Glühhitze noch durch den elektrischen Funken zersetzt. Von den gewöhnlichen Metallen wird es selbst nicht bei voller Weissglühhitze zersetzt. Dagegen wird es von den Radikalen der Alkalien und alkalischen Erden bei erhöhter Temperatur zerlegt. Bringt man Kalium hinein, so fängt es nach einer Weile an, sich mit einer weissen Haut zu überziehen; wird es erhitzt, so wird es dunkler an Farbe und endlich schwarz,

und wenn die schwarze Kruste berstet, so entzündet es sich und brennt mit einem rothen Feuer, wobei Bor reducirt und Fluorborkalium gebildet wird.

Das Fluorborgas wird von Wasser mit der grössten Heftigkeit und mit Erhitzung des Wassers eingesogen. Nach John Davy nimmt es sein 700faches Volumen Fluorborgas auf, wobei sich das Volumen des Wassers bedeutend vergrössert und sein spec. Gewicht 1,77 wird. Die gesättigte Säure raucht an der Luft, und ist im höchsten Grade fressend und kaustisch. Wird sie erhitzt, so entweicht erst $\frac{1}{5}$ vom Gase, und dann destillirt die Säure unverändert über. Sie erfordert zum Kochen eine hohe Temperatur, und gleicht nun, hinsichtlich ihrer äusseren Eigenschaften, der concentrirten Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure absorbirt ihr 50faches Volumen Fluorborgas, sie wird dadurch dick und schwerfliessend. Mit Wasser vermischt, entsteht ein weisser Niederschlag, welcher Borsäure ist.

Thénard giebt bei der Bereitung der flüssigen Säure die Vorschrift, das Gas durch eine gebogene Glasröhre in Quecksilber zu leiten, über welches man das zu sättigende Wasser giesst. Der Zweck hiervon ist, die unmittelbare Berührung des Wassers mit dem Gase in der Röhre zu verhindern, wobei leicht eine so schnelle Absorption entsteht, dass sie von der Gasentwickelung nicht ersetzt werden kann, und also die Flüssigkeit in den Apparat, woraus sich das Gas entwickelt, eingesogen wird. Die leichteste Art, diese flüssige Säure zu erhalten, ist jedoch ohne Zweifel die, dass man unmittelbar liquide und verdünnte Fluorwasserstoffsäure mit Borsäure verbindet, und dann so weit abdampft, bis die Säure so concentrirt wird, dass sie unverändert überdestillirt. Wie viel Wasser sie in diesem Zustande enthält, ist nicht ausgemittelt.

Das Fluorborgas besteht aus 83,76 Th. Fluor und 16,24 Th. Bor. Nach den Versuchen von Dumas scheint dieses Gas sein $1\frac{1}{2}$faches Volumen Fluorgas zu enthalten. Wir nehmen an, dass es zusammengesetzt sei aus 1 Atom Bor und 3 Doppelatomen Fluor, BoF^3. Sein Atomgewicht ist 827,607.

Bor-Fluorwasserstoffsäure. Wird Fluorborgas in Wasser aufgefangen, bis dieses scharf sauer zu werden an-

fängt, aber bei Weitem noch nicht gesättigt ist, so bemerkt man, dass sich ein weisses Pulver abzusetzen anfängt, und wenn man die Flüssigkeit abkühlt, so schiesst daraus eine nicht unbedeutende Menge Borsäure an. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass das Fluorborgas die Neigung hat, in Berührung mit einem oxydirten Körper einen Theil seines Bors auszutauschen, welcher sich auf Kosten dieses oxydirten Körpers zu Säure oxydirt, während sich das Radikal jenes Körpers, an der Stelle des Bors, mit Fluor verbindet, und eine Verbindung von Fluor mit zwei brennbaren Körpern gebildet wird. Wenn Wasser der oxydirte Körper ist, welcher mit dem Fluorborgas in Berührung kommt, so oxydirt sich ein Theil Bor auf Kosten des Wassers zu Borsäure, welche dann frei wird und krystallisirt, und der Wasserstoff des Wassers verbindet sich mit Fluor zu Fluorwasserstoffsäure, welche in Verbindung mit dem nicht zersetzten Fluorbor bleibt. Hieraus entsteht nun eine sehr scharfe Säure, welche ihre sauren Eigenschaften eigentlich von der Fluorwasserstoffsäure hat, und welche wir Bor-Fluorwasserstoffsäure nennen können. Bei diesen Zersetzungen wird gerade $\frac{1}{4}$ von dem Bor abgeschieden, welches das Fluorborgas enthält, welcher oxydirte Körper es auch sein mag, auf dessen Kosten die Zersetzung geschieht. Wenn Bor-Fluorwasserstoffsäure mit einer Salzbasis, selbst mit einer der schwächsten, in Berührung kommt, so oxydirt sich der Wasserstoff auf Kosten derselben und ihr Radikal verbindet sich mit Fluor; z. B. wenn die Säure Kali (das Oxyd von Kalium) trifft, so verbindet sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoffe zu Wasser und das Kalium mit Fluor, und hieraus entsteht eine Verbindung von Fluorbor mit Fluorkalium, ähnlich einem Doppelsalze, in welchem, wenn die Flusssäure eine Sauerstoffsäure wäre, flusssaure Borsäure und flusssaures Kali auf eine solche Weise mit einander verbunden wären, dass die Borsäure die Rolle einer Basis spielte. So wenig man bei einer Säure diese Eigenschaft erwarten sollte, so ist sie doch bei der Borsäure, wenn die Rede von der Bildung von Fluorbor-Metallen ist, so stark, dass die Borsäure, zu einem Fluormetall gemischt, einen Theil des Metalls oxydirt abscheidet. Z. B. Fluorkalium wird durch Zusatz von Borsäure stärker alkalisch als zuvor, und Fluor-

ammonium, welches schwach sauer reagirt, entwickelt, bei dem Zusatze von Borsäure, den Geruch von Ammoniak und reagirt alkalisch; denn Bor ersetzt in diesen Fällen einen Theil Kalium oder Ammonium.

Die Bor-Fluorwasserstoffsäure wird von Borsäure zersetzt, wenn sie mit einander abgedampft werden, da erstere, bei einem gewissen Grade von Concentration, ihren Wasserstoff wieder fahren lässt, Bor aufnimmt und sich in flüssigen Fluorbor, oder in sogenannte Fluorborsäure verwandelt. Indessen werden die meisten Verbindungen des Fluorbors mit Fluormetallen durch im Ueberschuss zugesetzte Sauerstoffbasen zersetzt, und es entstehen daraus Gemenge von borsaurem Salz mit einem Fluormetall.

Die Bor-Fluorwasserstoffsäure besteht aus 1 Doppelatom Fluorwasserstoffsäure und 1 Atom Fluorbor, $\overline{H}\overline{F} + BoF^3$. Ihr Atom wiegt 1073,888.

Fluorkiesel. (Flusssaure Kieselerde.) Schon Scheele's Versuche zeigten, dass sich die Flusssäure mit der Kieselsäure zu einem Gas verbinden könne, von welchem jedoch sowohl Scheele als Bergmann anfangs glaubten, dass es in Berührung mit Wasser Kieselerde hervorbringe, bis sich der Ursprung der letzteren durch die Bereitung der Fluorwasserstoffsäure in Metallgefässen offenbarte. Priestley zeigte zuerst, dass die kieselhaltige Flusssäure eine eigenthümliche Gasart bilde; aber der richtige Unterschied zwischen dieser und der Fluorwasserstoffsäure wurde dennoch nicht eher, als durch Gay-Lussac's und Thénard's zuvor angeführte Arbeit über die Fluorwasserstoffsäure ausgemittelt.

Man erhält Fluorkieselgas auf folgende Weise: Gleiche Theile feingeriebener Flussspath und grobzerstossenes Glas, oder Quarzsand, werden wohl miteinander vermischt, und in einem passenden Gasentwickelungsapparate mit 6 Th. concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit wohl umgerührt. Die Gasentwickelung beginnt sogleich, und die Masse bläht sich auf, wesshalb auch das Gefäss geräumig sein muss. Wenn der Sand oder das Glaspulver zu fein zertheilt ist, so geht die Gasentwickelung gleich anfangs mit so heftigem Aufblähen der Masse vor sich, dass diese leicht in die Gasleitungsröhre getrieben wird und sie verstopft. Nach einer Weile muss die Operation durch gelinde Wärme unterstützt

werden. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Der Gasentwickelungsapparat muss sehr dicht sein, denn wenn das Gas einmal anfängt, durch irgend eine Oeffnung zu dringen, so setzt sich daselbst Kieselsäure ab, auf welche es sehr schwer hält ein Lutum zu befestigen. Die Glasglocken, worin das Gas aufgesammelt wird, müssen inwendig bei starker Wärme getrocknet sein, denn sie werden bei der geringsten, selbst nicht sichtbaren Feuchtigkeit unklar, durch Absatz von Kieselsäure, welche nicht abgewaschen werden kann.

Das erhaltene Gas ist farblos. Es hat einen eigenen. stechenden, sauren Geruch und raucht an der Luft, wiewohl bei Weitem nicht so stark wie das Fluorborgas. Sein spec. Gewicht ist 3,574 nach J. Davy, und 3,600 nach Dumas. Durch höhere Temperatur wird es nicht verändert, und zu einem Liquidum hat es nicht condensirt werden können. Kalium, darin erhitzt, entzündet sich bei einer gewissen Temperatur und brennt. Das Produkt der Verbrennung ist eine dunkel chokolatenbraune Masse, welche, wenn das Kalium in einigem Ueberschuss vorhanden war, aus Fluorkalium und Kalium haltendem Kiesel, oder, wenn das Gas im Ueberschuss war, aus Fluorkieselkalium und Kalium haltendem Kiesel besteht. Wird dieses Gas bei Weissglühhitze über metallisches Eisen geleitet, so bildet sich auf der Oberfläche des Eisens eine äusserst dünne Bedeckung von Fluoreisen und Kiesel, und dann geht das Gas unverändert durch. Das Fluorkieselgas treibt nicht bei gewöhnlicher Temperatur der Luft die Kohlensäure aus trockenen kohlensauren Alkalien aus, und wird weder von diesen noch von borsauren Salzen absorbirt, so lange man auch diese Salze in dem Gase lässt; es wird aber bei gewöhnlicher Temperatur der Luft von einigen Fluormetallen, z. B. von Fluorkalium, so wie von den Hydraten der meisten oxydirten Körper eingesogen. Es wird von Wasser aufgenommen und zersetzt, wie ich weiter unten anführen werde, und wird auch von wasserfreiem Alkohol aufgenommen, welcher davon mehr als die Hälfte seines Gewichts condensirt. Er kann viel davon aufnehmen, ohne dass das Gas zersetzt wird, d. h. ohne dass sich Kieselsäure absetzt; wenn aber die Auflösung anfängt, concentrirt zu werden, so gesteht sie zu einer Gelée und nimmt den

Geruch von Aether an. Auch von Steinöl wird das Gas in geringer Menge und ohne Zersetzung eingesogen. — Von Ammoniakgas condensirt Fluorkieselgas sein doppeltes Volumen, und bildet damit ein flüchtiges Salz, welches später, unter den Ammoniaksalzen, beschrieben werden soll. Von oxydirten Körpern wird das Gas auf die Art zersetzt, dass sich Kieselsäure abscheidet und Fluormetalle gebildet werden. Unter gewissen Umständen entstehen Fluorkieselmetalle.

Das Fluorkieselgas besteht aus 71,68 Th. Fluor und 29,32 Th. Kiesel. Nach der Berechnung von Dumas enthält es sein doppeltes Volumen Fluorgas. Wir nehmen an, dass es aus 1 Atom Kiesel und 3 Doppelatomen Fluor bestehe, $Si\bar{F}^3$. Sein Atom wiegt 978,715.

Kiesel-Fluorwasserstoffsäure. (Kieselhaltige Flusssäure.) Wenn Fluorkieselgas von Wasser aufgenommen wird, so erleidet es eine dem Fluorborgase vollkommen analoge, aber viel bemerkbarere Zersetzung, weil die Kieselsäure in Wasser wenig löslich, die Borsäure dagegen sehr löslich darin ist. Die Kieselsäure setzt sich in dem Wasser in einem gallertartigen Zustande ab und das Wasser wird sauer. Es wird hierbei das Wasser zersetzt, Kiesel verbindet sich mit seinem Sauerstoff zu Kieselsäure, während der Wasserstoff mit Fluor eine Verbindung von Fluorkiesel mit Fluorwasserstoffsäure bildet, welche in concentrirtem Zustande scharf sauer ist.

Um diese Verbindung zu erhalten, leitet man das Fluorkieselgas in Wasser; man darf aber dabei die Gasleitungsröhre nicht unter Wasser münden lassen, weil sie sonst in wenigen Augenblicken unfehlbar von der sich abscheidenden Kieselsäure verstopft wird. Entweder stellt man die Oeffnung der Röhre nahe über die Oberfläche des Wassers, worin das Gas aufgefangen werden soll, während man das Wasser in einer beständigen Bewegung erhält, oder man giesst einige Linien hoch Quecksilber auf den Boden des Gefässes, welches das Wasser enthalten soll, und senkt die Oeffnung der Glasröhre in dieses Quecksilber, worauf man das Wasser darüber giesst. Das Gas strömt dann aus der Röhre durch das Quecksilber in das Wasser, von dem es zersetzt wird. Das Quecksilber verhindert nun die Berührung des Wassers mit der Röhre, welche sich dann offen erhält. Während

der

der Operation geschieht es sehr leicht, dass sich das Gas in dem Wasser Röhren von Kieselsäure bildet, durch welche es endlich unzersetzt durch die Flüssigkeit aufsteigt, wenn sie nicht von Zeit zu Zeit zerbrochen werden. Die Flüssigkeit wird zuletzt in eine dicke Gallerte verwandelt. Um die flüssige Säure von der abgesetzten Kieselsäure zu trennen, bringt man die Masse auf ein Filtrum von reinem und starkem Leinen; die Säure fliesst dann ab und die Masse wird ausgepresst, aber nicht ausgewaschen, weil die Kieselsäure nun in diesem Zustande in Wasser so auflöslich ist, dass dadurch die abgeseihte saure Flüssigkeit einen Ueberschuss an Kieselsäure erhalten würde, welche nicht in Verbindung mit Fluor, sondern bloss in Wasser gelöst wäre.

Wenn Wasser vollkommen mit Fluorkieselgas gesättigt wird, so nimmt es nahe sein $1\frac{1}{2}$faches Gewicht davon auf, und gesteht zu einem halbdurchsichtigen und gallertartigen Klumpen, welcher an der Luft raucht. Die Proportionen in der gesättigten Flüssigkeit sind so, dass das Wasser 2mal so viel Wasserstoff enthält, als erforderlich wäre, um mit allem Fluor Fluorwasserstoffsäure zu bilden, oder 3mal so viel Sauerstoff, als erforderlich wäre, um den Kiesel in Kieselsäure zu verwandeln. Lässt man die so gesättigte Flüssigkeit mit der eingemengten Kieselsäure an einer mässig warmen Stelle stehen, so verdunstet sie allmählig vollkommen, und die Kieselsäure verbindet sich wieder in dem Augenblicke der Verdunstung mit der Fluorwasserstoffsäure, deren Wasserstoff dabei wieder Wasser bildet. In Destillationsgefässen bedarf dieser saure Körper einer weit höheren Temperatur, als Wasser, um verflüchtigt zu werden. Die Kieselsäure, welche bei der Bildung der flüssigen Kiesel-Fluorwasserstoffsäure abgeschieden wird, beträgt $\frac{1}{3}$ von der in dem Fluorkiesel enthaltenen, so dass sich der Fluorwasserstoff mit einer Menge Fluorkiesel verbunden hat, welcher 2mal so viel Fluor enthält.

Die flüssige Säure hat einen rein sauren, durch nichts Besonderes ausgezeichneten Geschmack, und gleicht in dieser Hinsicht der Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure u. a. Ihr ausgezeichnetster Charakter ist, mit neutralen Salzen, welche Kali, Natron und Lithion zur Basis haben, Niederschläge gewöhnlich von so gelatinösem Ansehen hervorzubringen, dass man sie anfangs in der Flüssigkeit gar nicht bemerkt, und mit

Barytsalzen einen weissen, krystallinischen Niederschlag zu geben, welcher sich nach einigen Augenblicken zeigt. Fast alle Salzbasen zersetzen diese Säure, wenn sie im Ueberschusse zugesetzt werden, indem sie Kieselsäure abscheiden und Fluormetalle bilden. Werden sie dagegen nur in der zur Sättigung der Fluorwasserstoffsäure erforderlichen Menge zugesetzt, so erhält man mit allen Salzbasen Doppelsalzen ähnliche Verbindungen, aus einem Fluormetalle bestehend, das chemisch mit einer Menge Fluorkiesel verbunden ist, welcher 2mal so viel Fluor wie das Fluormetall enthält; die meisten dieser Salze sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Sie haben die ausgezeichnetste Analogie mit denjenigen, welche von Bor-Fluorwasserstoffsäure gebildet werden.

Verdünnte Kiesel-Fluorwasserstoffsäure kann bis zu einem gewissen Grade durch Abdunstung concentrirt werden, aber hierauf geht Fluorkieselgas weg und die Flüssigkeit wird immer reicher an Fluorwasserstoffsäure. Man kann diese Säure nicht ohne Wasser erhalten, d. h. es ist keine Verbindung von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure mit Fluorkiesel bekannt, und bei einem höheren Grade von Concentration trennen sich beide. Dieser Umstand erklärt die paradoxe Erscheinung, dass, obgleich die flüssige Kiesel-Fluorwasserstoffsäure nicht im Mindesten Glas angreift, dieselbe doch nicht auf Glas verdampft werden kann, weil dann dieses tief angegriffen wird; denn nachdem der Fluorkiesel in Gasform entwichen ist, so bleibt die Fluorwasserstoffsäure zurück, welche das Glas angreift. Wenn man desshalb prüfen will, ob eine saure Flüssigkeit Kiesel-Fluorwasserstoffsäure aufgelöst enthält, so braucht man bloss einen Tropfen davon auf einem Glase zu verdampfen, und hierauf die Stelle mit Wasser abzuspülen, welches dann einen nicht wegzuwaschenden Fleck hinterlässt. Dasselbe findet statt, wenn eine Flüssigkeit ein Fluorkiesel-Metall enthält, und dieselbe vor der Verdampfung mit Schwefelsäure oder selbst auch mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure vermischt wird. Auch dieser Umstand, dass sich die Fluorwasserstoffsäure, in Ermangelung von Wasser, vom Fluorkiesel trennt, ist die Ursache, dass, wenn man Fluorkiesel-Metalle mit Schwefelsäure destillirt, man erst Fluorkiesel in Gasform und dann flüssige Fluorwasserstoffsäure erhält. Die beste Art, diese Säure so concentrirt als möglich zu erhalten, ist desshalb,

in etwas verdünnter Fluorwasserstoffsäure Pulver von Bergkrystall (krystallisirter Kieselsäure) aufzulösen, und, wenn nichts mehr aufgelöst wird, das Klare abzugiessen. Ist die Flüssigkeit zu wenig verdünnt, so entweicht ein Theil Fluorkiesel als Gas.

Mehrere Chemiker waren der Meinung, dass die Kieselsäure, welche bei der Aufnahme des Fluorkiesels in Wasser abgeschieden wird, chemisch gebundenes Fluor enthalte; aber diess ist nicht der Fall, denn es kann alle Fluorwasserstoffsäure mit Wasser ausgezogen werden, wiewohl diess langsam geht, und sie wird demnach nur mechanisch dadurch zurückgehalten, dass der gelatinöse Zustand der Kieselsäure verhindert, dass das Waschwasser alle die umschlossene flüssige Kiesel-Fluorwasserstoffsäure schnell wegspülen kann.

Wir nehmen an, dass diese Säure zusammengesetzt sei aus 3 Doppelatomen Fluorwasserstoffsäure und 2 At. Fluorkiesel, $3\,\bar{H}\bar{F} + 2\,Si\bar{F}^3$. Ihr Atom wiegt 2696,373.

Fluorkiesel und Borsäure. Wenn man zu Kiesel-Fluorwasserstoffsäure Borsäure setzt, so wird Kieselsäure ausgefällt, aber selbst ein Ueberschuss von Borsäure fällt nicht den ganzen Gehalt aus. Wird krystallisirte Borsäure in Fluorkieselgas gebracht, so wird das Gas langsam absorbirt. Von verglaster und feingeriebener Borsäure wird nichts aufgenommen. 100 Th. krystallisirte Borsäure nehmen 129 Th. Fluorkieselgas auf, was 1 Atom krystallisirter Borsäure und 2 Atomen Fluorkiesel entspricht, $\dddot{B}o\,\dot{\bar{H}}^6 + 2\,Si\bar{F}^3$. Die gesättigte Verbindung ist ein weisses Pulver, welches beim Uebergiessen mit Wasser dieses abstösst. Nach einiger Zeit wird es indessen vom Wasser aufgenommen, wobei sich dieses gelinde erwärmt und $\frac{3}{4}$ von der Kieselsäure der Verbindung in gelatinösem Zustand unaufgelöst zurücklässt. Im Wasser löst sich dabei eine Verbindung von Fluorbor mit Fluorkiesel in einem solchen Verhältniss auf, dass ersteres 3mal mehr Fluor enthält, als letzteres, und welche entstehen würde, wenn Kieselsäure zu Bor-Fluorwasserstoffsäure gesetzt und der Wasserstoff gegen Kiesel ausgetauscht würde, das heisst, sie besteht aus 1 Atom Fluorkiesel und 3 At. Fluorbor, $Si\bar{F}^3 + 3\,Bo\bar{F}^3$. Setzt man zu dieser Auflösung eine Salzbasis, so wird Kieselsäure ausgefällt, und das Radikal der Basis tritt an die Stelle des Kiesels.

Fluorwasserstoffsäure mit anderen Säuren. Die Fluorwasserstoffsäure hat eine grosse Neigung, sich mit anderen, schwächeren Säuren zu verbinden, und ich werde später eine Menge merkwürdiger Verbindungen beschreiben, welche dieselbe mit Metallsäuren bildet. Diese werden dadurch in entsprechende Fluoride zersetzt, die sich mit den neutralen Fluorüren verbinden, und so eine grosse Reihe von Doppelsalzen hervorbringen. In dieser Hinsicht steht das Fluor auf der Grenze zwischen Salzbildern und Basenbildern; denn seine Verbindungen mit den elektronegativen Körpern sind offenbar sauer, und die mit den elektropositiven, wenigstens die mit den alkalischen Metallen, wiewohl sie nicht so deutlich basisch sind, stehen doch auf der unvollkommensten Stufe der Neutralität, ungefähr so wie die phosphorsauren Salze mit alkalischer Basis. Es giebt Verbindungen von Fluorschwefel, Phosphorsuperfluorür und Arseniksuperfluorür mit Fluornatrium und andere; indessen drücken sich auch die Charaktere eines Salzbilders in diesen Verbindungen aus; denn je elektronegativer die mit dem Fluor verbundenen Körper sind, um so schwächer ist auch ihre Verbindung damit, und um so weniger haben die Fluoride Neigung, sich mit den Fluorüren zu verbinden, was das Gegentheil vom Verhalten der Salzbilder ist.

5. Schwefelwasserstoffsäure. (Hydrothionsäure.)

Diese gewöhnlich unter dem Namen Schwefelwasserstoffgas bekannte Säure (Th. I. S. 212.) wird erhalten, wenn ein Schwefelmetall, welches das Wasser zersetzen kann, in einer wasserhaltigen Säure aufgelöst wird. Das Metall oxydirt sich auf Kosten des Wassers und wird von der Säure aufgelöst, während sich Schwefel und Wasserstoff im Entstehungszustande mit einander verbinden. Diese Säure ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft ein Gas, und kann meist ohne Hülfe von Wärme entwickelt werden.

Will man eine sehr rasche Gasentwickelung bewirken, so nimmt man fein geriebenes Schwefeleisen *) und eine

*) Es ist nothwendig, dass dieses Schwefeleisen kein Eisen oder keinen Schwefel in grossem Ueberschuss enthalte. Im ersteren Falle wird das Gas mit Wasserstoffgas vermischt, und im letzteren wird das Schwefeleisen nicht zersetzt. Die Verbindung, welche man erhält, wenn bis zur Schweisshitze erhitztes Eisen in einen Tiegel gesteckt

etwas concentrirte Säure, z. B. Schwefelsäure, mit 4mal so viel Wasser verdünnt; bedarf man aber nur einer langsamen Entwickelung, wie es gewöhnlich der Fall ist, so wendet man eine sehr verdünnte Säure und grobes Pulver von Schwefeleisen an. Man kann auch trockenes Schwefelkalium oder Schwefelcalcium anwenden; aber die Heftigkeit, womit diese von Säuren zersetzt werden, macht sie zu diesem Zwecke weniger tauglich. Man schreibt auch vor, zu diesem Behufe Schwefelantimon in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen; aber dieses Verfahren ist kostbarer, und das Gas enthält dann immer einen Antheil in demselben verdampfter Chlorwasserstoffsäure. Man muss das Gas, auf welche Art es auch entwickelt wird, bevor man es auffängt, durch Wasser in einer besonderen Flasche leiten, um es dadurch von den Antheilchen der zur Entwickelung angewandten Flüssigkeit, welche durch Spritzen mechanisch mit dem Gase fortgerissen werden, zu befreien.

Wenn man dieses Gas in Gasform aufsammeln will, so geschieht diess am besten über einer gesättigten Auflösung von Kochsalz. Von reinem Wasser wird es in bemerklicher Menge aufgenommen, und von Quecksilber wird es allmählig zersetzt. Zum Beweise, dass das Gas rein sei, muss es ohne Rückstand von kaustischem Kali absorbirt werden und darf nicht Kalkwasser trüben. Die fremden Materien, wodurch das Gas verunreinigt sein kann, sind: *a*) Wasserstoffgas, wenn das Eisen nicht mit Schwefel gesättigt war, und *b*) Kohlensäuregas, wenn man ein alkalisches Schwefelmetall anwendet.

Die Schwefelwasserstoffsäure gehört zu den coërcibeln Gasen. Wenn man in eine an beiden Enden zugeschmolzene gekrümmte Glasröhre Schwefeleisen mit etwas Chlorwasserstoffsäure so einschliesst, dass sie erst nach der Zuschmelzung des offenen Endes in Berührung gebracht werden können, so wird die gebildete Schwefelwasserstoffsäure liquid und kann von der Eisenauflösung abdestillirt werden, wenn das leere Ende der Röhre künstlich mit Schnee und Kochsalz abgekühlt wird. Sie ist, nach Faraday's Beschreibung, ein farbloses, klares und so ausserordentlich leicht bewegli-

wird, in welchen man Schwefel gelegt hat, eignet sich zu dieser Operation am besten.

ches Liquidum, dass Aether im Vergleich damit schwerfliessend zu sein scheint. Sie bricht das Licht stärker, als Wasser, oder wenigstens stärker als schweflige Säure. Ihr spec. Gewicht ist ungefähr 0,9 und sie braucht bei + 10° Temperatur 17 Atmosphären Druck, um liquid zu bleiben. Wird die Röhre zerbrochen, so verwandelt sich die Säure im Augenblick in Gas.

Die Schwefelwasserstoffsäure hat einen eigenen starken und höchst unangenehmen Geruch, ähnlich dem von faulen Eiern. Ein einziger Cubikzoll davon, in die Luft eines grösseren Zimmers gelassen, ist hinreichend, um sogleich auf unangenehme Art in allen Theilen des Zimmers bemerkt zu werden, und der Geruch ist bei diesem Körper eines der empfindlichsten Reagentien. Lässt man das Gas aus der Entwickelungsröhre gegen die Zunge strömen, so schmeckt es sauer, zusammenziehend und zugleich unangenehm bitter, und erinnert an den Geruch. Es ist farblos. Sein spec. Gewicht ist, nach Thénard's und Gay-Lussac's Wägung, 1,1912. Es ist, wie das Schwefligsäuregas, etwas schwerer, als es nach der Berechnung von der Sättigungscapacität des Schwefels ausfallen sollte.

Es lässt sich an der Luft entzünden, und brennt mit einer blauen Flamme und mit starker Entwickelung von Schwefligsäuregas. Mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gemengt, kann es durch den elektrischen Funken entzündet werden, und explodirt dann mit Heftigkeit. Es braucht 1½mal sein Volumen Sauerstoffgas, um vollkommen zu verbrennen, und giebt ein gleiches Volumen schwefligsaures Gas und etwas Wasser. Setzt man weniger Sauerstoff zu, so bleibt ein Antheil Schwefel unverbrannt. Ein Gemenge von trockenem Sauerstoffgas und trockenem Schwefelwasserstoffgas zersetzt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur; kommt es aber mit etwas Wasser in Berührung, so setzt sich bald Schwefel ab. Die Ursache hiervon wird sein, dass das vom Wasser absorbirte, und folglich liquide Schwefelwasserstoffgas leichter, als das gasförmige, zersetzt wird. Werden Chlor, Brom und Jod in Gasgestalt mit Schwefelwasserstoffgas gemengt, so scheiden sie Schwefel ab, und bilden gasförmige Chlorwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure. Im Ueberschusse zugesetzt, verbinden sie sich auch mit dem

Schwefel. Schwefligsäuregas und Schwefelwasserstoffgas wirken im trockenem Zustande nicht, oder nur wenig auf einander. Berühren sie sich aber bei Gegenwart von Wasser, so condensiren sie sich einander. Nach Thénard condensirt 1 Th. Schwefligsäuregas 2 Th. Schwefelwasserstoffgas, und bildet ein Gemenge von Schwefel und Wasser. Nach Thomson condensirt 1 Volumen schweflige Säure $1\frac{1}{2}$ Volumen Schwefelwasserstoffgas, und es entsteht daraus ein gelbes Magma von schwach saurem und hintennach beissendem Geschmack, welches beim Erhitzen zuerst schmilzt, und dann zersetzt wird. Thomson betrachtet es als etwas Anderes als ein blosses Gemenge von Schwefel und Wasser, und schliesst es aus dem sauren Geschmacke, der Schwerschmelzbarkeit, welche grösser, als die des Schwefels, sein soll, und aus dem Umstande, dass es, mit Wasser oder Alkohol vermischt, diese milchicht macht, und er hält es für eine eigene Säure, welche sich jedoch nicht ohne Zersetzung mit Salzbasen verbinden könne, und welche mit Kali nur Hepar (Schwefelkalium mit schwefelsaurem Kali) bilde. Diese Materie bedarf einer neuen Untersuchung.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Schwefelwasserstoffgas schwierig eingesogen; die Säure trübt sich von Schwefel und nimmt den Geruch von schwefliger Säure an. Giesst man in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte Flasche etwas rauchende Salpetersäure, so wird das Gas im Augenblicke zersetzt, die Flasche füllt sich mit Dämpfen von salpetriger Säure, und es setzt sich Schwefel auf der inneren Seite der Flasche in Menge ab. Verschliesst man die Flasche mit dem Finger, so wie die Säure zugesetzt ist, so fängt das Gas Feuer, und der Finger wird von einer nur wenig gewaltsamen Explosion gelüftet. Die Ursache der Entzündung ist, dass, indem durch die Verschliessung der Flasche sich das Gas nicht ausdehnen kann, die Hitze sich so verstärkt, dass sich das Gas entzündet. Der Versuch ist ohne Gefahr in Flaschen von 3 bis 6 und 8 Cubikzoll Inhalt. Wird Schwefelwasserstoffgas mit einem gleichen Volumen Stickoxydgas vermischt, so zersetzen sich beide langsam einander, es setzt sich Schwefelammonium (Hydrothionammoniak) ab, und es bleibt Stickoxydulgas übrig.

Wenn Schwefelwasserstoffgas, ohne Beimengung eines

anderen Gases, durch eine glühende Röhre geleitet wird, so wird es einem geringen Theile nach zersetzt, es bildet sich Wasserstoffgas, und es setzt sich Schwefel an die kälteren Theile ab. Dieselbe Veränderung wird durch den elektrischen Funken bewirkt, wiewohl sie aber dann doch viel schwieriger vor sich geht. Zinn und Blei (wahrscheinlich auch die meisten anderen Metalle) verbinden sich, wenn sie in Schwefelwasserstoffgas bis zum Schmelzen erhitzt werden, mit dem Schwefel, und hinterlassen reines Wasserstoffgas von demselben Volumen, wie das des Schwefelwasserstoffgases. Wird eines der metallischen Radikale der Alkalien, z. B. Kalium, in Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so entzündet es sich und brennt, hinterlässt aber nur die Hälfte vom Volumen des Gases an Wasserstoffgas. Die Ursache hiervon ist, dass das Schwefelkalium, welches sich auf Kosten der einen Hälfte des Gases bildet, sich mit der andern Hälfte unverändert verbindet und ein Schwefelsalz, Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, bildet. Wird Schwefelwasserstoffgas über ein Metalloxyd geleitet, so entsteht ein Schwefelmetall und Wasser bei den meisten bei gewöhnlicher Temperatur der Luft und unter Erwärmung der Masse, aber bei einigen erst in der Glühhitze; wenn man z. B. Schwefelwasserstoffgas über glühende kaustische, d. h. von Wasser und Säuren freie, Kalkerde leitet, so erhält man Wasser, welches abdestillirt, und Schwefelcalcium bleibt zurück. Fast alle Metallsalze, sowohl in trockener als in aufgelöster Gestalt, werden davon zersetzt; Salze von denjenigen Metallen, welche das Wasser zu zersetzen vermögen, z. B. Eisen, Zink, Mangan, werden davon sehr unbedeutend zersetzt, und eine kleine Menge freier Säure verhindert alle Einwirkung; die übrigen dagegen werden ganz und gar in Schwefelmetalle verwandelt. Da diese letzteren gewöhnlich gefärbt sind, so leitet sich hiervon das Vermögen des Schwefelwasserstoffs ab, verschiedene trockene Metallsalze gewöhnlich schwarz oder braun zu färben, und Blei- und Silbersalze sind dafür so empfindlich, dass sie mit dem Geruch als Reactionsmittel wetteifern. Schreibt man z. B. mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd auf ein Papier und legt es unter den einen Deckel eines Buches, während man ein anderes Papier, welches in eine, Schwefelwasserstoff ausdunstende Flüssigkeit (z. B. in eine Lösung von Hepar)

getaucht ist, unter den anderen Deckel legt und das Buch zumacht, so findet man nach Verlauf von einigen Stunden die vorher unsichtbare Bleischrift schwarz oder braun und lesbar. Selbst regulinische Metalle, wie Silber, Kupfer, Messing, laufen davon an, so dass man bei Arbeiten mit diesem Gase in Laboratorien Instrumente aus diesen Metallen, so wie Leuchter, Knöpfe u. dergl., verwahren muss, wenn sie nicht auf der Oberfläche mit einem dünnen Häutchen von Schwefelmetall anlaufen sollen. Die Luft in einem Zimmer kann mit so viel von diesem Gase vermischt sein, dass sie einen höchst unangenehmen Geruch hat, ohne dass sie desshalb beim Einathmen schädlich ist. Aber in grösserer Menge bewirkt es Entzündung in der Luftröhre und den Lungen, die sich schwierig heilen lässt, und in noch grösserer Menge eingeathmet, bewirkt es sogleich den Tod. Thénard führt an, dass Vögel in einer Luft sogleich sterben, welche nicht mehr als $\frac{1}{1500}$ ihres Volumens Schwefelwasserstoffgas enthält, und dass ein Hund stirbt, wenn die Luft $\frac{1}{8}$ Procent davon enthält.

Das Schwefelwasserstoffgas wird schwierig von Wasser aufgenommen. Nach de Saussure's Versuchen, nimmt Wasser bei + 18° $2\frac{1}{2}$mal sein Volumen davon auf; nach denen von Thénard und Gay-Lussac, bei + 11° 3mal sein Volumen. Das mit dem Gase gesättigte Wasser ist ungefärbt, hat den Geruch des Gases und röthet Lackmuspapier. Nach einigen Stunden wird es milchicht und unklar, aus dem Grunde, weil der Sauerstoff der in dem Wasser enthaltenen Luft etwas vom Gase zersetzt und Schwefel fällt. Wird die Flüssigkeit in Berührung mit der Luft gelassen, so fängt sie von der Oberfläche an, sich zu trüben, und erleidet dann dieselbe Veränderung. In verschlossenen Gefässen erhält sie sich unverändert. Das Gas entweicht leicht aus dem Wasser, und durch Kochen wird es vollkommen daraus vertrieben. Diese Lösung in Wasser wird von allen den Körpern zersetzt, welche das Gas zersetzen, z. B. Chlor, Jod, schweflige Säure, Salpetersäure u. a., wobei die Flüssigkeit getrübt und Schwefel gefällt wird. Alkalien, alkalische Erden und Metalloxyde zerstören im Augenblicke den Geruch der Flüssigkeit, und erzeugen Wasser und ein Schwefelmetall.

In der Natur kommen verschiedene Quellwasser vor, welche Schwefelwasserstoff aufgelöst enthalten. Diese Was-

ser werden **hepatische** genannt und oft als Heilmittel angewandt. Sehr viele Quellen in Schweden enthalten dieses Gas, aber in so geringer Menge, dass es nur durch den Geruch entdeckt werden kann, wenn man ein Glas zur Hälfte mit dem Wasser füllt, dasselbe mit der Hand bedeckt, und es dann nach einigem Umschütteln unter die Nase hält. In diesen Wassern ist das Schwefelwasserstoffgas nicht selten ein Produkt der Fäulniss organischer Materien, welche in der Nähe der Quellen in der Erde versteckt liegen. In der Pharmacie bereitete man ehemals einen sogenannten *Liquor probatorius* zur Entdeckung eines Bleigehaltes im Weine; diess war eine Flüssigkeit, welche zugleich Schwefelwasserstoffgas und Chlorwasserstoffsäure enthielt.

Schwefelwasserstoffgas wird auch von Alkohol aufgelöst, welcher, nach **de Saussure**, sein 6faches Volumen davon aufnehmen kann. Diese Lösung erhält nach einigen Tagen einen eigenen Nebengeruch, welcher eine gegenseitige Zersetzung des Gases und des Alkohols anzuzeigen scheint.

Die Schwefelwasserstoffsäure besteht aus 94,176 Th. Schwefel und 5,824 Th. Wasserstoff. Diess entspricht 2 Atomen Wasserstoff und 1 At. Schwefel. Gleich dem Wassergase enthält das Schwefelwasserstoffgas sein gleiches Volumen Wasserstoffgas. Sein Atom wird durch ĦS ausgedrückt und wiegt 513,644. In den Schwefelsalzen, welche diese Säure bildet, ist der Schwefelgehalt der letzteren gleich dem der Basis. Nach dem, was wir bei den Sauerstoffsäuren festgestellt haben, könnte man sagen, dass die Sättigungscapacität der Schwefelwasserstoffsäure gleich sei mit ihrem Schwefelgehalt.

Die Anwendung des Schwefelwasserstoffs als Reagens ist in der Chemie von grosser Ausdehnung.

Wasserstoffsupersulfür. Schwefel und Wasserstoff können sich in noch einem anderen Verhältniss mit einander verbinden, und bilden dann einen tropfbarflüssigen Körper. Dieser wird erhalten, wenn man eine concentrirte Auflösung von Schwefelkalium, welches aus kohlensaurem Kali durch Schmelzen mit Ueberschuss an Schwefel bereitet worden ist, in mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnte Salzsäure in kleinen Portionen eintröpfelt. Die Radikale der Alkalien verbinden sich, in der sogenannten Hepar,

mit einer verhältnissmässig weit grösseren Menge Schwefel, als das Eisen im Schwefeleisen, daher, wenn diese Verbindungen durch Säuren zerlegt werden, sich mehr Schwefel ausscheidet, als erforderlich ist, um mit dem, bei der Oxydation des Metalls frei gewordenen, Wasserstoff Schwefelwasserstoffgas darzustellen.

Wenn man eine Säure tropfenweise in die hepatische Auflösung giesst, so schlägt sich Schwefel nieder, indem Schwefelwasserstoff in Gasform entweicht. Wenn man aber umgekehrt, nach der obigen Vorschrift, die hepatische Auflösung in die Säure giesst, so tritt der meiste Schwefel mit dem Wasserstoff in Verbindung, und es wird der tropfbarflüssige Schwefelwasserstoff erzeugt. Wenn diese Operation gelingen soll, so müssen die Flüssigkeiten weder zu concentrirt, noch zu verdünnt sein, und im lauwarmen Zustande unter stetem Umschütteln vermischt werden. Es bildet sich dabei ein gelblicher, ölähnlicher Körper, der zu Boden sinkt, und der, wenn nicht allzuviel Schwefelwasserstoff in Gasform entweicht, klar ist. Warum sich dieser Körper nur in einer sauren Flüssigkeit bildet, und in einer alkalischen augenblicklich zerstört wird, können wir nicht genügend erklären; dasselbe ist aber auch mit dem Wasserstoffsuperoxyd der Fall, indem die Säuren seine Existenz begünstigen, und die Alkalien die Trennung seiner Bestandtheile befördern. Mit diesem Körper hat das Wasserstoffsupersulfür auch noch andere Aehnlichkeiten, wie Thénard gefunden hat. Wie jenes bewirkt es auf der Haut einen weissen Fleck, begleitet von einer stechenden Empfindung, die auf der Zunge ganz unerträglich ist. Es wird von allen den Körpern zersetzt, welche die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoffgas veranlassen; so z. B. wird Schwefelwasserstoffgas mit Aufbrausen daraus entwickelt durch Pulver von Kohle, Platin, Iridium, Gold, Mangansuperoxyd; und die Oxyde von Gold und Silber, auf welche es getropft wird, werden davon augenblicklich und unter Feuererscheinung zersetzt. Wasser, Alkohol und Aether streben dasselbe zu zersetzen; die beiden ersteren ziehen Schwefelwasserstoff aus, und vom letzteren wird es aufgelöst, aus welcher Auflösung aber bald Schwefel in Krystallen sich abzusetzen anfängt.

Für sich zersetzt sich das Wasserstoffsupersulfür nach

und nach in Schwefel und in Schwefelwasserstoffgas, auch in gut verstopften Flaschen, welche davon leicht zersprengt werden können. Sammelt man ihn auf Löschpapier, so verfliegt erst etwas Schwefelwasserstoffgas, dann aber bleibt eine gelbliche, den Fingern wie Terpenthin anklebende, halbdurchsichtige Masse zurück, die einen eigenen, dem des Schwefelwasserstoffgases unähnlichen, widerlichen Geruch hat, und welche erst nach einigen Tagen völlig erstarrt.

Wenn man das Wasserstoffsupersulfür in der sauren Flüssigkeit erhitzt, so kann diese ziemlich lange gekocht werden, ehe es ganz in Schwefelwasserstoffgas und Schwefel zerlegt wird. Die Dämpfe der kochenden Flüssigkeit, nachdem sie nicht mehr so stark nach Schwefelwasserstoff riechen, haben den eigenthümlichen Geruch der öläbnlichen Verbindung, greifen die Nase und die Augen, beinahe wie Cyangas, an, und setzen auf kalte Körper eine trübe, milchähnliche Flüssigkeit ab. Hieraus scheint hervorzugehen, als gebe es noch eine Verbindung zwischen Schwefel und Wasserstoff, mit einer grösseren Proportion Schwefel, als in dem ölartigen Supersulfür, welche sich auch auf trockenem Wege zu bilden scheint, indem nach Dumas Schwefel, den man gelinde in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, eine bedeutende Menge von dem durch Zersetzung jenes Gases entstandenen Schwefelwasserstoffgas absorbirt.

Die Zusammensetzung des Wasserstoffsupersulfürs ist noch nicht bekannt. Wenn der Wasserstoff darin mit einer der höchsten Schwefelungsstufe des Kaliums entsprechenden Menge Schwefel verbunden sein sollte, so wäre er darin mit 5mal so viel Schwefel, wie im Schwefelwasserstoffgase, vereinigt, d. h. diese Verbindung würde dann bestehen aus 1 Doppelatom Wasserstoff und 4 At. Schwefel $\text{H̶}S^5$. Da aber, bei der Bildung dieser Verbindung, immer etwas Schwefelwasserstoffgas entbunden wird, so wäre es wohl möglich, dass sie mehr Schwefel enthielte.

Kohlen-Schwefelwasserstoffsäure. Mit diesem Namen bezeichne ich eine Verbindung von Schwefelwasserstoffsäure mit Schwefelkohlenstoff, analog z. B. derjenigen von Fluorwasserstoffsäure mit Fluorbor. Dieser saure Körper wurde in isolirter Gestalt zuerst von Zeise dargestellt, wiewohl seine Verbindungen mit Salzbasen schon vorher bekannt wa-

ren. Er wird nach Zeise's Vorschrift auf folgende Weise erhalten. Man sättigt wasserfreien Alkohol mit Ammoniakgas (dessen Bereitung späterhin beschrieben wird), und löst in einem wohl verkorkten Gefässe Schwefelkohlenstoff in der so erhaltenen Flüssigkeit auf. Nach einer Weile setzt sich ein krystallinisches Pulver ab, dessen Bildung 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunde lang fortfährt. Dieses Pulver ist ein Salz, welches aus Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff besteht. Es wird zuerst mit Alkohol, und dann mit Aether ausgewaschen; denn von Wasser wird es zersetzt. Wird es hierauf mit zuvor etwas verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure übergossen, so scheidet sich eine ölartige, rothbraune, durchscheinende Flüssigkeit aus, ohne dass sich dabei eine in Betracht kommende Menge von Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Man muss hierauf das Gemenge sogleich mit vielem Wasser verdünnen, worin dann die ölartige Säure in reinerem Zustande zu Boden sinkt. Es ist nicht allein das Ammoniumsalz, vermittelst dessen diese Säure gebildet werden kann; man erhält sie überhaupt durch ähnliche Behandlung eines jeden Kohlenschwefelsalzes, dessen elektropositives Metall das Wasser oder die Chlorwasserstoffsäure zersetzen kann. Diese Säure ist übrigens von geringer Beständigkeit, sie fängt bald an, sich zu zersetzen, und zwar gleich stark in reinem und in saurem Wasser. Diese Säure röthet das Lackmuspapier und treibt auf nassem Wege die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen, z. B. aus kohlensaurem Kali und kohlensaurem Baryt, mit welchen sie in Wasser lösliche Kohlenschwefelsalze (*Sulfocarbonate*) bildet.

Diese Säure besteht aus Schwefelwasserstoff, verbunden mit einer Menge Schwefelkohlenstoff, die doppelt so viel Schwefel, als der Schwefelwasserstoff, enthält, d. h. aus 1 Atom von jedem. Dem Gewichte nach beträgt diess 30,9 Schwefelwasserstoff und 69,1 Schwefelkohlenstoff. Wird die Zusammensetzung nach dem Volumen der Elemente in Gasform berechnet, so besteht sie aus 1 Volumen Kohlenstoff, 2 Vol. Wasserstoff und 3 Vol. Schwefel, von welchem letzteren das eine mit dem Wasserstoff und die beiden anderen mit dem Kohlenstoff verbunden sind. Kommt diese Säure mit einer Salzbasis in Berührung, so oxydirt sich der Wasserstoff durch deren Sauerstoff, das Metall verbindet sich mit

dem Schwefel, und das Schwefelmetall mit dem Schwefelkohlenstoff, gleich wie sich bei der Sättigung der Bor-Fluorwasserstoffsäure mit einer Basis das Fluormetall mit Fluorbor verbindet. Wenn man sich vorstellt, dass in den Salzen, welche durch die Verbindung eines Schwefelmetalles mit Schwefelkohlenstoff entstehen, der Schwefel gegen eine verhältnissmässige Menge Sauerstoff ausgetauscht werde, so würden daraus kohlensaure Salze in dem gewöhnlichen Sättigungsgrade der Kohlensäure entstehen.

Wasserstoffsäuren mit zusammengesetztem Radikal.

1. Cyanwasserstoffsäure.

Wenn man die Blätter des Pfirsichbaums und Kirschlorbeers (*Prunus Laurocerasus*), ferner die Kernhülsen der bitteren Mandeln und die Kerne verschiedener Steinfrüchte mit Wasser destillirt, so nimmt das destillirte Wasser den Geruch und Geschmack dieser Körper an, und wenn man es mit einer gesättigten Auflösung von Eisen in Kohlensäure vermischt, so entsteht nach einiger Zeit ein blauer Niederschlag. Dieser Niederschlag, den man Berlinerblau nennt, ist das charakteristische Kennzeichen der Cyanwasserstoffsäure, die von ihrer Eigenschaft, das Eisen mit einer schönen blauen Farbe zu fällen, den Namen Blausäure erhalten hat.

Sie war schon lange vorher als ein Produkt des Glühens thierischer Stoffe mit Alkali bekannt, ehe man sie in der Natur fertig vorfand. Ihre Eigenschaften waren zum Theil schon vom Anfange des vorigen Jahrhunderts an bekannt, ohne dass man die Säure selbst kannte, welche zuerst Scheele darstellte und aus dem Berlinerblau abscheiden lehrte.

Scheele gab für die Bereitung derselben folgende Vorschrift: 2 Theile Berlinerblau *) werden ½ Stunde lang mit 1 Theile rothem Quecksilberoxyd in 6 Theilen Wasser gekocht

*) Dieses muss sehr fein gepulvert und, wenn es beim Reiben zusammenbäckt, mit etwas Weingeist angefeuchtet werden, damit es recht fein gerieben werden könne.

und während des Kochens beständig umgerührt. Das Quecksilber verbindet sich mit dem färbenden Bestandtheil im Berlinerblau und wird im Wasser aufgelöst, indem Eisenoxyd unaufgelöst zurückgelassen wird. Die Auflösung, die einen metallischen Geschmack hat, wird abgeseiht, das Unaufgelöste aber mit 2 Theilen kochendem Wasser ausgewaschen und ausgedrückt. Die erhaltene Lösung, welche nun Cyanquecksilber enthält, wird hierauf mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Eisenfeilspänen und $\frac{2}{3}$ Schwefelsäure gemengt, und das Gemenge so lange umgeschüttelt, bis das Quecksilber sich ausgeschieden hat. Man giesst die Flüssigkeit sodann ab und destillirt sie bei gelinder Wärme in einem gut lutirten Apparate so lange, bis ein Viertheil davon übergegangen ist. Die Eisenfeilspäne entbinden Wasserstoff, indem sie sich oxydiren, der Wasserstoff zerlegt dabei die Quecksilber-Verbindung, und das Quecksilber wird in metallischer Gestalt niedergeschlagen. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem neugebildeten Eisenoxydul, und die Cyanwasserstoffsäure, welche dadurch entsteht, geht beim Destilliren mit dem Wasser über.

Die Kenntnisse, welche wir durch Scheele's Versuche über die Natur der Cyanwasserstoffsäure erhielten, waren indessen höcht unvollständig, und wir haben von Gay-Lussac eine ausführlichere und sehr lehrreiche Arbeit darüber erhalten. Nach seiner Angabe erhält man die Säure auf folgende Weise: In den Hals einer tubulirten Retorte wird das eine Ende einer $\frac{3}{4}$ bis 1 Elle langen Glasröhre luftdicht befestigt, deren anderes Ende in einen kleinen Glaskolben eingepasst wird. Die Glasröhre füllt man erst zu einem Dritttheil ihrer Länge mit grob gestossenem Marmor, die zwei anderen Drittheile aber füllt man mit grob gepulvertem, geschmolzenen Chlorcalcium. In die Retorte wird feingeriebenes Cyanquecksilber eingelegt und mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen; dabei ist zu bemerken, dass man einen Ueberschuss von Cyanquecksilber anwende, um zu vermeiden, dass keine Chlorwasserstoffsäure mit übergehe. Zum Auffangen der mit der Cyanwasserstoffsäure etwa übergehenden Chlorwasserstoffsäure wird der Marmor in die Glasröhre eingelegt, von welchem die Chlorwasserstoffsäure aufgenommen wird, indem Kohlensäuregas ausgetrieben wird. Es geht aber dabei Cyanwasserstoffsäure verloren, die mit dem Kohlensäuregase verdunstet,

und für welche man entweder an der Röhre oder noch besser an der Vorlage einen Ausgang haben muss, den man verschliessen kann. Beim gelinden Erwärmen der Retorte destillirt die Cyanwasserstoffsäure über und condensirt sich zuerst zwischen den Marmorstücken in der Röhre, von wo aus man dieselbe dann durch gelinde Wärme zum Chlorcalcium, und von da in die Vorlage forttreibt, welche durch ein erkältendes Gemenge eiskalt erhalten werden muss.

Nach Vauquelin erhält man diese Säure noch leichter, wenn man eine Glasröhre mit trockenem Cyanquecksilber füllt und an dem einen Ende Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, wobei Cyanwasserstoffsäure und Schwefelquecksilber gebildet werden. Wenn man die Röhre dabei mit warmen Wasser umgiebt, so destillirt die Cyanwasserstoffsäure am anderen Ende ab und kann hier in einer abgekühlten Vorlage aufgefangen werden. Wenn man die Arbeit abbricht, ehe noch die Zerlegung bis an das andere Ende der Röhre vorgerückt ist, so erhält man die Cyanwasserstoffsäure rein von Schwefelwasserstoffgas, und das Cyanquecksilber, welches dabei noch übrig bleibt, kann dann mit Wasser ausgezogen werden, und geht so nicht verloren.

Die vortheilhafteste Bereitungsmethode ist, nach Gautier, folgende: Man schmilzt Kaliumeisencyanür bei abgehaltenem Luftzutritt. Es wird zersetzt und die geschmolzene Masse besteht nun aus einem Gemenge von Cyankalium und Kohleneisen; man pulvert dasselbe und bringt es in einen Apparat, wie man ihn zur Wasserstoffgas-Entwickelung anwendet. Nachdem man dasselbe schwach befeuchtet hat, setzt man in kleinen Antheilen Chlorwasserstoffsäure hinzu. Indem man nun die Flasche in heisses Wasser stellt, entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure in Gasform. Das Gas leitet man durch ein mit Chlorcalciumstücken gefülltes Rohr, und von da in eine kleine Flasche, deren Temperatur man durch ein kaltmachendes Gemisch sehr erniedrigt hat. In dieser Flasche condensirt sich dann die Säure als Flüssigkeit. Da das Kaliumeisencyanür ein sehr wohlfeiles Salz ist, und da das, auf diese Weise daraus gebildete Cyankalium augenblicklich von der Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird, ohne dass dazu das Gemisch so stark erwärmt zu werden braucht, dass die Cyanwasserstoffsäure mit Chlorwasser-

wasserstoffsäure verunreinigt werden könnte, so scheint diese Methode in der That vor den andern den Vorzug zu verdienen.

Noch eine andere Darstellungsweise, von Pelouze angegeben, verdient wegen ihres wissenschaftlichen Interesses erwähnt zu werden; wiewohl man dadurch nur eine mit Wasser verdünnte Säure erhält. Ein Atom krystallisirtes ameisensaures Ammoniak, bestehend aus 1 At. Ameisensäure, 1 Doppelatom Ammoniak und 1 At. Wasser, enthält die Elemente in denselben absoluten und relativen Quantitäten, wie eine Verbindung von 1 At. Cyanwasserstoffsäure und 4 At. Wasser, und hat dieselbe Neigung zu metamerischen Veränderungen, wie wir sie bei den Körpern, welche Cyansäure hervorbringen, kennen gelernt haben. In der That, wird das ameisensaure Ammoniak in einer Retorte erhitzt, so findet man, dass es bei + 120° schmilzt, dass es bei + 140° eine geringe Menge Ammoniak verliert, und dass es bei einer Temperatur zwischen + 180° und 200° in eine Verbindung von 1 At. Cyanwasserstoffsäure mit 4 At. Wasser verwandelt wird und überdestillirt.

Die reine, wasserfreie Cyanwasserstoffsäure hat folgende Eigenschaften: Sie ist eine farblose, sehr flüchtige, tropfbare Flüssigkeit, von einem starken, dem der bittern Mandeln ähnlichen Geruche, schmeckt anfangs kühlend, dann brennend, und erregt hinterher im Schlunde einen starken Geschmack nach bittern Mandeln und ein unangenehmes Gefühl. Ihr specifisches Gewicht ist bei + 7° Temper. 0,7058, und bei + 18° = 0,6969. Sie kocht bei 26°,5, und wird bei — 15° fest, indem sie Krystallgestalt annimmt, die zuweilen den feinstrahligen Krystallisationen des salpetersauren Ammoniaks nicht unähnlich ist. Sie verdunstet an der Luft mit solcher Schnelligkeit, dass sie selbst bei + 20° eine Kälte hervorbringt, welche hinreichend ist, ihr feste Gestalt zu geben. Bei einer Temperatur von + 26°,5 ist sie gasförmig und hat ein specifisches Gewicht von 0,9476. Sie röthet das Lackmuspapier schwach. Sie ist sowohl in Gasgestalt, als innerlich genommen, eines der heftigsten Gifte, mit welchem man mit der grössten Vorsicht umgehen muss. Ihre Flüchtigkeit macht sie um so gefährlicher, wie unter anderen das warnende Beispiel jenes Chemikers zeigt, der nach zwei Stunden in Folge der

giftigen Wirkungen der Cyanwasserstoffsäure starb, weil er bei der Bereitung dieser Säure zufällig etwas davon auf den blossen Arm gebracht hatte, durch dessen Wärme dieselbe schnell verdunstet war. Auch die nach Scheele's Vorschrift bereitete wässrige Cyanwasserstoffsäure, und die, welche man durch Destilliren der Blätter des Kirschlorbeers mit Wasser erhält, ist ein sehr starkes Gift, und das Verschlucken einer geringen Menge davon zieht in ganz kurzer Zeit den Tod nach sich. Seitdem man eine Auflösung der Cyanwasserstoffsäure in Wasser in der Heilkunde anwendet, war es wichtig, eine Methode aufzufinden, wodurch diese Auflösung leicht und stets von gleichem Blausäuregehalt erhalten werde. Das Verfahren, welches man zuerst anwandte, bestand darin, dass man Cyanquecksilber bis zur Sättigung in kaltem Wasser auflöste, und diese Auflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzte, bis alles Quecksilber ausgefällt war. Das überschüssige Schwefelwasserstoffgas wurde durch etwas kohlensaures Bleioxyd weggenommen; man liess die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche sich klären, und goss dann das Klare ab. Die so erhaltene Säure soll übrigens stets Spuren von Schwefelcyanwasserstoffsäure und Blei enthalten. Eine in jeder Hinsicht bessere Methode ist die von Geiger angegebene: Man löst 4 Th. (Drachmen) Kaliumeisencyanür in 16 Th. Wasser auf, und vermischt die Lösung mit einem erkalteten Gemische von 3 Th. concentrirter Schwefelsäure mit eben zo viel Wasser. Das Ganze wird aus einem Kolben destillirt, welcher mit einem langen, gebogenen Ableitungsrohr versehen ist, welches von Aussen durch kaltes Wasser abgekühlt wird, und dessen anderes Ende in eine enghalsige Flasche reicht, in welcher 20 Th. Wasser enthalten sind. Man setzt die Destillation so lange fort, bis der Inhalt in der Retorte trocken erscheint. Sie muss aber vorsichtig und bei mässigem Feuer geschehen, namentlich zuletzt, weil sonst ein Theil Cyanwasserstoffsäure zersetzt werden könnte.

Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure wird sehr schnell zersetzt, selbst in vollkommen verschlossenen Gefässen, und sogar wenn sie vor dem Zutritt der Luft ganz bewahrt wird, wie z. B. im luftleeren Raume des Barometers. Gay-Lussac führt an, dass sie zuweilen schon in Zeit von einer

Stunde vor sich gegangen sei, dass er sie aber auch zuweilen 14 Tage lang ohne eine Spur von Zersetzung habe aufbewahren können. Die Ursache dieses ungleichen Verhaltens ist unbekannt. Sie fängt damit an, dass sie eine röthlichbraune Farbe annimmt, die nach und nach dunkler wird, und dann setzt sich in Kurzem eine schwarzbraune Masse ab, welche sowohl Wasser als Säuren stark färbt und nach Ammoniak riecht. War die Flasche nicht gut verschlossen, so bleibt zuletzt nichts als jene schwarzbraune Substanz zurück, deren schon im I. Th. pag. 305. unter der Rubrik Stickstoffkohle erwähnt wurde. Zu gleicher Zeit bildet sich hierbei Cyanammonium, welches sich verflüchtigt, und enthielt die Säure Wasser, so bildet sich auch ameisensaures Ammoniak, in Folge eines metamerischen Prozesses in umgekehrter Ordnung, wie der, dessen oben bei der Bereitung der Säure erwähnt wurde. Ein beständiges Gas entwickelt sich bei dieser Zersetzung nicht. — Die mit Wasser verdünnte Cyanwasserstoffsäure lässt sich lange Zeit ohne Zersetzung aufbewahren, wenn man sie vor dem Lichte schützt, was man leicht erreicht, wenn man sie in einer mit schwarzer Oelfarbe überzogenen Flasche aufbewahrt. Sobald man diesen Ueberzug wegnimmt, zersetzt sie sich in wenigen Tagen, selbst wenn man die Flasche jahrelang nicht geöffnet hatte; so dass also bloss dem Licht, und nicht auch der Luft diese Wirkung zuzuschreiben ist.

Wenn man Schwefel in Cyanwasserstoffsäuregas erhitzt, so absorbirt er dasselbe, und es entsteht, wenn er sich damit gesättigt hat, eine feste Verbindung von gelblicher Farbe mit Spuren eines krystallinischen Gefüges, die sich in Wasser auflöst und die Bleisalze nicht fällt, mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden sich aber zu eigenen, bis jetzt noch nicht untersuchten Salzen verbindet. Phosphor, in Cyanwasserstoffsäuregas erhitzt, wird unverändert sublimirt. Leitet man das Gas über glühendes Eisen, so wird es grösstentheils zerlegt; um das Eisen herum setzt sich Kohle ab, und dabei wird ein aus gleichen Maasstheilen Wasserstoffgas und Stickstoffgas bestehendes Gasgemenge mit etwas unzersetzter Cyanwasserstoffsäure entwickelt, welches sich auffangen lässt. Wenn man Kalium in Cyanwasserstoffsäuregas erhitzt, so absorbirt es das Gas und lässt eine Menge Was-

serstoffgas zurück, welche der Hälfte des Volumens der Säure gleich ist. Die Cyanwasserstoffsäure wird dabei zerlegt, und das Kalium verbindet sich mit dem Cyan, während der ganze Wasserstoff ausgeschieden wird.

Die Cyanwasserstoffsäure besteht nach Gay-Lussac's Analyse aus 3,65 Th. Wasserstoff und 96,35 Th. Cyan, oder, wenn man ihre Zusammensetzung nach dem Gewichte der Elemente bestimmt, aus 44,27 Th. Kohlenstoff, 52,08 Th. Stickstoff und 3,65 Th. Wasserstoff. Verwandelt man diese Gewichte in Maasstheile, so ist die Cyanwasserstoffsäure aus gleichen Volumen Stickgas, Wasserstoffgas und Kohlengas zusammengesetzt, die sich bei ihrer Vereinigung um ein Volumen (oder um $\frac{1}{3}$ des Ganzen) zusammengezogen haben; oder aus 1 Vol. Cyangas und 1 Vol. Wasserstoffgas ohne Condensation, so wie es mit den Wasserstoffsäuren der einfachen Salzbilder der Fall ist. Unter dieser Voraussetzung müsste das specifische Gewicht des Cyanwasserstoffsäuregases 0,936 betragen; Gay-Lussac fand es 0,9476, was zwar von dem berechneten Resultate etwas abweicht, indessen eine Folge von der Verdichtung des Gases sein kann, die es nahe an seinem Condensationspunkt erleidet. Ihr Doppelatom, $\overline{Cy}\overline{H}$, wiegt 342,39 und enthält 2 Atome von jedem Element.

Von den stärkeren Säuren wird die Cyanwasserstoffsäure zersetzt, unter Bildung von ameisensaurem Ammoniak. Das Ammoniak verbindet sich mit der stärkeren Säure und die Ameisensäure kann abdestillirt werden.

Die Alkalien werden von der Cyanwasserstoffsäure reducirt und ihr metallisches Radikal mit Cyan verbunden. Sie reagiren und schmecken alkalisch und folglich auch nach Cyanwasserstoffsäure, indem selbst das Reactionsmittel und das Organ des Geschmacks die Oxydation des alkalischen Radikals und die Bildung der Cyanwasserstoffsäure herbeiführen. Die auf diese Weise gebildeten Cyanmetalle erhalten sich in trocknem Zustand vollkommen unzersetzt; werden sie aber feucht, oder löst man sie in Wasser auf, so zersetzen sie sich bei gewöhnlicher Lufttemperatur allmählig, und ganz rasch, wenn man die Auflösung kocht. Die Base vereinigt sich mit Ameisensäure, und es entwickelt sich Ammoniak. Hat die Kohlensäure der Luft Zutritt, so wird

zugleich eine gewisse Menge Cyanwasserstoffsäure ausgetrieben, und es bildet sich in der Flüssigkeit ein kohlensaures Salz. Cyankalium kann, durch Kochen in einem Destillationsgefäss, gänzlich in ameisensaures Kali und Ammoniak verwandelt werden. Die alkalischen Doppelcyanüre dagegen, wie z. B. Kaliumeisencyanür, sind bei Weitem beständiger, und bei ihnen ist die alkalische Reaction ganz vernichtet.

Bei höherer Temperatur wird das Cyanwasserstoffsäuregas von kaustischem Baryt und kaustischem Kali zerlegt, und zwar auf die Weise, dass, wenn man das Gas über diese Körper bei dunkler Rothglühhitze leitet, der Kohlenstoff und Stickstoff (Cyan) verschluckt, das Wasserstoffgas aber ausgeschieden wird. Die leichter zerlegbaren Oxyde hingegen werden bei der Glühhitze vom Cyanwasserstoffsäuregas reducirt, und die Metalle mit Kohlenstoff verbunden, wobei Wasser, Kohlensäuregas und Stickgas, oder mitunter auch Stickoxydgas, entwickelt wird.

Die aus Pflanzenstoffen gewonnene Cyanwasserstoffsäure wird in höchst geringen Mengen als Gewürz angewendet, um gewissen Speisen oder Liqueurarten den eigenthümlichen angenehmen Geschmack der bitteren Mandeln zu ertheilen. Auch diese wird, gleich der aus Cyanüren bereiteten, als kräftiges inneres Arzneimittel angewendet. Ihre sehr giftigen Eigenschaften erfordern aber hierbei grosse Vorsicht. Bei Vergiftungen damit zeigt sich das verdünnte kaustische Ammoniak als bestes Gegengift. Thiere, welche man mit dieser Säure vergiftet hatte und die schon todt zu sein schienen, wurden durch die Anwendung des Ammoniaks wieder hergestellt. Zur Entdeckung der Cyanwasserstoffsäure in den Leichen von Menschen oder Thieren, welche in Folge einer solchen Vergiftung gestorben sind, giebt Lassaigne folgende Methode an: Man zerschneidet den Magen in Stücke, vermischt diese, so wie den Inhalt desselben, mit ein wenig Wasser, und destillirt bei gelinder Wärme. Wenn ungefähr $\frac{1}{8}$ vom zugesetzten Wasser übergegangen ist, nimmt man das Destillat ab, und fügt einen Tropfen kaustisches Kali und gleich darauf eine kleine Menge aufgelösten schwefelsauren Kupferoxyds hinzu. Es entsteht ein Niederschlag, der durch das Alkali bewirkt wird, der aber auch Kupfercyanür enthält,

wenn sich in der abdestillirten Flüssigkeit Cyanwasserstoffsäure befand. Durch Hinzufügung von einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure wird das Kupferoxydhydrat aufgelöst, und das Cyanür bleibt mit weisser Farbe zurück. Enthielt die Flüssigkeit keine Blausäure, so wird sie hierbei vollkommen klar. Nach Lassaigne's Angabe soll man auf diese Weise in einer Flüssigkeit die Gegenwart von Blausäure noch deutlich erkennen, wenn sie nur $\frac{1}{20000}$ vom Gewicht derselben ausmacht. Eisensalze sollen sie dagegen nur merkbar anzeigen, wenn sie $\frac{1}{10000}$ vom Gewicht der Flüssigkeit ausmacht. Immer haben jedoch diese den Vortheil, dass ihre Reaction zugleich charakteristisch ist, während die mit dem Kupfersalz auch stattfinden würde, wenn das Destillationsprodukt ein wenig Jodwasserstoffsäure enthielte. Grotthuss empfahl das neutrale salpetersaure Silberoxyd als bestes Reagens zur Entdeckung kleiner Mengen Blausäure; dieses Salz findet aber nur da eine Anwendung, wo keine Verbindungen anderer Salzbilder gegenwärtig sind, wenn man z. B. prüfen will, wieviel Cyanwasserstoffsäure in einer wässrigen Lösung derselben enthalten ist.

2. Schwefelcyanwasserstoffsäure. (Schwefelblausäure.)

Man gewinnt diese Säure auf folgende Weise: Gleiche Theile verwittertes und feingeriebenes Cyaneisenkalium und Schwefelblumen werden in einem Glaskolben bei gelinder Hitze über der Flamme einer Spirituslampe in einer dem Glühen nahe kommenden Hitze zusammengeschmolzen. Die erkaltete Masse wird mit Wasser übergossen und die nachher filtrirte Lösung mit ein wenig Aetzkali versetzt, so lange sich noch etwas Eisenoxydul niederschlägt, dann aber wieder filtrirt. Die farblose Flüssigkeit wird zur trocknen Masse abgedampft, dann in so wenig Wasser, als möglich, wieder aufgelöst, mit einer concentrirten Auflösung von Phosphorsäure in einer Glasretorte gemischt und destillirt. Dabei erhält man in der Vorlage eine farblose Säure von einem stark sauren Geschmacke und stechend saurem Geruche, deren specifisches Gewicht bis zu 1,022 gehen kann. Sie kocht bei + 103° und krystallisirt bei — 10°. Wenn man statt der Phosphorsäure beim Destilliren Schwefelsäure anwendet,

so erhält man das Destillat mit schwefliger Säure verunreiniget.

Man kann diese Säure in verdünntem Zustande am leichtesten erhalten, wenn man die vorhin erwähnte Auflösung der Kaliumverbindung mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd oder von salpetersaurem Quecksilberoxydul niederschlägt, den Niederschlag gut aussüsst, und, ohne ihn vorher zu trocknen, mit Wasser anrührt und Schwefelwasserstoffgas hineinleitet. Der Niederschlag wird dann in Schwefelmetall verwandelt und die Schwefelcyanwasserstoffsäure in dem Wasser aufgelöst. Man scheidet den Ueberschuss an Schwefelwasserstoff entweder durch gelindes Abdampfen, oder durch eine Portion des noch vorräthigen Niederschlags ab, welchen man in kleinen Gaben auf einmal zusetzt, bis der hepatische Geruch verschwunden ist.

Diese Säure besitzt keine von den Eigenschaften der Cyanwasserstoffsäure mehr; sie giebt keine Doppelsalze mit dem Eisen; ihre Salze sind farblos und die meisten im Alkohol löslich. Die ausgezeichnetste Eigenschaft derselben ist, dass sie mit den neutralen Eisenoxydsalzen eine blutrothe Farbe giebt, die in neutralen Auflösungen so stark ist, dass selbst kleine Quantitäten dieser Säure durch diese Farbenveränderung entdeckt werden können. Sie wird sogar in Berührung mit organischen Körpern, z. B. Papier, Kork u. s. w., durch das Eisenoxyd, welches diese enthalten, geröthet.

Wenn man diese Säure sich selbst überlässt, so zersetzt sie sich nach und nach, und bildet eine braune Flüssigkeit, aus welcher sich ein unten zu beschreibender gelber Körper niederschlägt. Vom Chlor wird sie zerlegt, und der gelbe Körper nebst Cyanwasserstoffsäure daraus entwickelt. Von der elektrischen Säule wird sie so zersetzt, dass sich am positiven Pole der gelbe Körper und Cyangas absondert, am negativen Pole hingegen Wasserstoffgas entweicht. Sie ist für Thiere ein Gift, doch in weit geringerem Grade als die Cyanwasserstoffsäure.

Die Schwefelcyanwasserstoffsäure ist eine Verbindung von Wasserstoff mit einem zusammengesetzten Salzbilder, den wir *Schwefelcyan* nennen. Lange blieben die Versuche, dasselbe isolirt darzustellen, fruchtlos, vielleicht weil man das Vorurtheil hatte, es müsse ein gasförmiger Körper sein, bis neuer-

lich Liebig das Gegentheil bewies, und diesen Körper auf eine leichte Weise darzustellen lehrte.

Man hatte schon längst bemerkt, dass die liquide Schwefelcyanwasserstoffsäure, wenn sie dem Einfluss der Luft ausgesetzt wird, einen gelben Körper abscheidet, den man anfangs für Schwefel hielt. Vogel zeigte, dass er auch Kohlenstoff enthalte, und Wöhler bewies, dass dieser Kohlenstoff in Verbindung mit Stickstoff als Cyan darin enthalten sei. Liebig endlich bewies durch analytische Versuche, dass sich der Schwefel darin in derselben Proportion wie im Schwefelcyan befinde, was zu der Annahme berechtigte, dass dieser Körper in der That nichts Anderes als das Schwefelcyan sei. Diese Frage könnte als entschieden betrachtet werden, wenn diese Ansicht nicht einige, bis jetzt noch nicht bestimmt beantwortete Einwürfe gestattete.

Nach Liebig erhält man Schwefelcyan, wenn man durch eine Auflösung von Schwefelcyankalium in wenigem heissen Wasser unter beständigem Umschütteln einen Strom von Chlorgas leitet. Die Auflösung darf kein freies kaustisches oder kohlensaures Kali enthalten; wenn es der Fall ist, muss man es vorher mit Chlorwasserstoffsäure sättigen. Durch die Einwirkung des Chlors bildet sich Chlorkalium und das Schwefelcyan schlägt sich in Gestalt eines rothgelben Pulvers nieder, von um so rötherer Farbe, je concentrirter die Flüssigkeit ist. War die Auflösung sehr verdünnt, so schlägt sich nichts nieder. Der gut ausgewaschene Niederschlag bäckt beim Trocknen stark zusammen, fühlt sich zart an, färbt stark ab und hält das Wasser hartnäckig zurück.

Auch auf trocknem Wege kann das Schwefelcyan erhalten werden, wenn man Schwefelcyankalium in Chlorgas schmilzt. Durch eine theilweise Zersetzung von Schwefelcyan entwickelt sich anfänglich Chlorschwefel und Chlorcyan; nachher aber erhebt sich ein dicker rother Dampf, der sich an den oberen Theilen des Gefässes als eine rothe oder rothgelbe, nicht krystallinische Masse anlegt, und Schwefelcyan ist, welches von den zugleich gebildeten Zersetzungsprodukten eingemengt enthält.

Endlich kann man auch das Schwefelcyan darstellen durch Kochen von aufgelöstem Schwefelcyankalium mit Salpetersäure.

Nach **Liebig** besitzt das Schwefelcyan folgende Eigenschaften: In wasserfreiem Zustand kann es grossentheils sublimirt werden ohne Zersetzung. Es entwickelt sich zuerst Schwefel, dann Schwefelkohlenstoff und Cyan, die Masse wird heller, und zuletzt, bei anfangendem Glühen, sublimirt sie sich ohne Rückstand. Das Sublimat ist nicht krystallinisch. Enthielt hierbei das Schwefelcyan Feuchtigkeit, so zersetzt es sich in Schwefel, in kohlensaures Ammoniak und in eine zurückbleibende schwarze Masse, die an der Luft wie Kohle verbrennt, ohne Rückstand zu lassen.

Das Schwefelcyan ist im Wasser und Alkohol unlöslich. Von Salpetersäure wird es unter Bildung von Schwefelsäure, Kohlensäure und Ammoniak zersetzt. Von Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung aufgelöst; Wasser schlägt es daraus wieder nieder. Von kaustischer Kalilösung wird es nicht aufgelöst, aber roth gefärbt und in der Art verändert, dass nun Alkohol, nach Abgiessung des Kalis, ungefähr die Hälfte, und Wasser noch mehr davon auflöst. Der ungelöst zurückbleibende Theil ist hellgelb; **Liebig** betrachtet ihn als eine höhere Schwefelungsstufe des Cyans. Behandelt man dagegen das Schwefelcyan mit einer Schwefelbasis, z. B. mit Schwefelbarium, so scheidet sich Schwefel ab und in der Flüssigkeit hat sich Schwefelcyanbarium gebildet, welches zugleich etwas nach Schwefelwasserstoff riecht. Mit Kali geschmolzen, bildet sich kohlensaures Kali, und Schwefel- und Schwefelcyan-Kalium. Mit Kalium verbindet es sich beim Erhitzen unter starker Feuererscheinung und Entwickelung eines, nicht näher untersuchten brennbaren Gases. Die entstandene Salzmasse ist sehr schmelzbar, und besteht aus einem Gemenge von Schwefelcyankalium, Schwefelkalium und Cyankalium. Die Art, wie sich dieser Körper zu kaustischem Kali, ferner zu den Schwefelbasen, mit denen er Schwefelwasserstoff zu entwickeln scheint, und zu Kalium verhält, womit er nur Schwefelcyankalium bilden sollte, lässt über seine wahre Natur noch einige Ungewissheit; inzwischen ist mit **Liebig** anzunehmen, dass ein Körper von einer solchen Zusammensetzung bei der Einwirkung der kräftigsten Reagentien zu gleicher Zeit sehr mannigfaltige Produkte geben könne.

Das Schwefelcyan besteht aus 1 Atom Schwefel, 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Stickstoff, oder aus 1 At. Cyan und 1 At.

Schwefel, CyS. In 100 Th. beträgt diess 44,91 Th. Cyan (= 20,63 Kohlenstoff und 24,28 Stickstoff) und 55,09 Th. Schwefel *). Sein Doppelatom, ЄyS, wiegt 732,241.

Die Schwefelcyanwasserstoffsäure besteht in 100 Th. aus 98,32 Schwefelcyan und 1,68 Wasserstoff, was 1 Atom von jedem ausmacht. Ihr Doppelatom, ЄyS + H, wiegt 744,72.

Die Verhältnisse des Schwefelcyans und seiner Verbindungen können noch auf eine andere Weise erklärt werden. Die Schwefelcyan-Verbindungen kann man nämlich als Schwefelsalze betrachten, in denen die Hälfte vom Schwefel mit dem Metalle eine Schwefelbasis bildet. Denn indem man sich den Sauerstoff in einem cyansauren Salz durch eine entsprechende Proportion Schwefel ersetzt denkt, erhält man ein Cyansulfid-Salz, dessen Zusammensetzung vollkommen identisch ist mit der des Schwefelcyanmetalls. Nach dieser Ansicht bestände die Schwefelcyanwasserstoffsäure, gleich den sauren Verbindungen der Fluorwasserstoffsäure mit Fluorbor oder Fluorkiesel, aus Schwefelwasserstoff und einem *Cyansulfid*, welches man bis jetzt noch nicht isolirt hat.

Allein mehrere Umstände sind dieser Ansicht entgegen und machen eine solche Anordnung der Elemente, welche das Schwefelcyan bilden, unwahrscheinlich. So haben namentlich die Schwefelcyanüre keine der Eigenschaften, welche die Schwefelsalze charakterisiren; sie haben viel grössere Aehnlichkeit mit den Haloïdsalzen und Sauerstoffsalzen, und verbinden sich öfters mit dem Oxyd des in ihnen enthaltenen Metalls zu basischen Salzen. Endlich lässt sich die Schwefelcyanwasserstoffsäure durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Schwefelcyanüre von Kupfer, Blei, Quecksilber und Silber hervorbringen, indem sich das Metall in eine Schwefelbasis verwandelt, was nicht der Fall sein würde, wenn schon vorher das Metall als Schwefelbase in diesen Salzen enthalten wäre.

Die Schwefelcyanwasserstoffsäure wurde schon vor längerer Zeit von Rink entdeckt, als derselbe einige von Winterl's Angaben über die Blutlaugensalze untersuchte. Er fand, dass die Verbindung dieser Säure mit Kali aus der gewöhnlichen

*) Durch die Analyse fand Liebig 55,85 Schwefel.

gebrannten Blutlaugemasse mittelst Alkohols ausgezogen, und die Säure dann durch Destilliren mit Schwefelsäure ausgeschieden werden könne. Diese Angabe erregte indessen lange keine Aufmerksamkeit, bis sie von Bucholz bestätigt wurde, und bis Porret endlich fand, dass die Säure aus den Bestandtheilen der Cyanwasserstoffsäure und aus Schwefel zusammengesetzt sei, und man ihre Salze durch Behandlung der Blutlaugensalze mit Schwefel erhalten könne. Die ausführlichsten Versuche hierüber sind von Vogel angestellt.

Schwefelcyanwasserstoff mit Schwefelwasserstoff. Ich habe der Eigenschaft des Schwefelwasserstoffs, sich als Säure mit verschiedenen Schwefelmetallen zu einer eigenen Art von Salzen verbinden zu können, schon oben erwähnt. Ganz dieselbe Eigenschaft besitzt auch der Schwefelcyanwasserstoff. Diese Verbindungen sind von Zeise entdeckt worden. Wenn ein solches Salz durch eine Säure zersetzt wird, so entsteht, durch die Oxydation des Schwefelmetalls auf Kosten des Wassers, Schwefelwasserstoff, welcher unter günstigen Umständen sich eine Zeit lang in Verbindung mit dem Schwefelcyanwasserstoff erhält, und eine, aus zwei Wasserstoffsäuren, nämlich aus Schwefelcyanwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffsäure, zusammengesetzte Doppelsäure bildet, welche in diesem Falle analog ist mit der Doppelsäure, welche vom Schwefelwasserstoff mit Schwefelkohlenstoff gebildet wird. Obgleich es wahrscheinlich ist, dass diese Verbindungen auf einem mehr directen Wege, z. B. durch Schwefelcyanwasserstoffsäure mit Schwefelkalium, zusammengesetzt werden können, so ist diess doch noch nicht versucht, und ich werde desshalb die von Zeise angegebene umständlichere Darstellungs-Methode anführen. Wasserfreier Alkohol wird mit so viel Ammoniakgas gesättigt, als er bei $+10^{0}$ aufnehmen kann, worauf er mit 0,4 seines ersten Volumens wasserfreiem Alkohol und 0,16 desselben Volumens Schwefelkohlenstoff in einer Flasche vermischt wird, welche man damit völlig anfüllen muss, und welche, wohlverschlossen, in einer Temperatur von $+15^{0}$ erhalten wird. Nach Verlauf von $1\frac{1}{2}$ Stunde hat sich ein krystallinisches Salz gefällt; dieses ist die zuvor (S. 220) beschriebene Verbindung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelammonium. Die klare Flüssigkeit wird dann vom Salze so schnell als möglich

durch Leinen abgeseiht und in eine andere Flasche gegossen, welche, luftdicht verschlossen, 10 Stunden lang in eine Temperatur von + 15° gesetzt, hierauf bis zu + 8° abgekühlt, und endlich in ein mit Eis gemengtes Wasser gestellt wird. Hierdurch erhält man nun ein anderes Salz angeschossen, welches eine Verbindung von Schwefelammonium mit Schwefelcyanwasserstoffsäure ist. Dieses Salz wird herausgenommen, mit wenigem eiskalten Alkohol gewaschen und zwischen Löschpapier gepresst. Ein Theil dieses Salzes wird in 3 Theilen Wasser aufgelöst und sogleich mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, die zuvor mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt worden, vermischt; nachdem noch die Flüssigkeit wohl unter einander gemengt ist, wird sie mit vielem Wasser auf einmal verdünnt, wobei sich, ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff, ein ölartiger Körper zu Boden setzt. Dieses ist die Doppelsäure. In reinem Zustande ist sie farblos; ihre Eigenschaften sind aber nicht näher untersucht, weil sie sehr schnell vom Wasser zersetzt wird. Zeise hat ausserdem bemerkt, dass, wenn das trockene Salz mit etwas verdünnter Schwefelsäure übergossen werde, sich eine talgartige Masse abscheide, welche von der Flüssigkeit schnell zersetzt wird, und die ebenfalls nicht weiter untersucht werden konnte. Wenn diese Doppelsäure mit einer oxydirten Basis in Berührung kommt, so wird diese vom Schwefelwasserstoff in ein Schwefelmetall verwandelt, welches sich mit der Schwefelcyanwasserstoffsäure zu einem Salze verbindet. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure hat demnach die Eigenschaft, sich sowohl mit Metalloxyden, als mit Schwefelmetallen zu Salzen zu verbinden; aber im ersteren Falle wird der Wasserstoff oxydirt und Schwefelcyanmetalle gebildet, und im letzteren Falle dagegen bleibt er; wird aber dann das gebildete Salz erhitzt, so entweicht er mit dem Schwefel des Schwefelmetalles und das Schwefelcyanmetall bleibt übrig.

Diese Doppelsäure besteht aus 22,34 Theilen Schwefelwasserstoff und 77,66 Theilen Schwefelcyanwasserstoff, welches 1 Atom des ersteren und 1 Doppelatom des letzteren beträgt, indem der letztere doppelt so viel Schwefel wie der erstere enthält. Die Verbindungen der Doppelsäure sind von keiner langen Dauer auf nassem Wege, denn sie

haben das Bestreben, durch die Zersetzung des Wassers Sauerstoff-Verbindungen hervorzubringen, deren Existenz auf weit stärkeren Verwandtschaften begründet ist.

Es ist klar, dass bei Annahme der oben erwähnten zweiten Hypothese von der Natur der Schwefelcyan-Verbindungen der eben beschriebene Körper als eine Verbindung von Cyansulfid mit doppelt so viel Schwefelwasserstoff zu betrachten wäre. Allein hier zeigt sich die grosse Schwierigkeit, dass sich bei Sättigung dieser Doppelsäure mit Sauerstoffbasen nicht basische Schwefelsalze bilden, sondern die eine Hälfte des Schwefelwasserstoffs die Sauerstoffbase in eine Schwefelbase umändert, und diese sich zugleich mit dem Cyansulfid und mit der anderen, nicht zersetzten Hälfte des Schwefelwasserstoffs verbindet; diess würde voraussetzen, dass sich die beiden Sulfide zu einem einzigen elektronegativen Körper verbänden (wie zum Beispiel Schwefelsäure und schweflige Säure in der Unterschwefelsäure), und so würde jede Vorstellung von einer Doppelsäure oder einer Verbindung von zwei Säuren verschwinden.

Die Verbindungen der Schwefelwasserstoff-Schwefelcyanwasserstoffsäure mit den Schwefelbasen gehören offenbar zur Klasse der Schwefelsalze, und werden Schwefelcyanwasserstoffsulfidsalze (*Sulfohydrocyanate*) genannt. Die Säure enthält darin doppelt so viel Schwefel, als die damit gesättigte Schwefelbasis.

3. Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure.

Wenn man Quecksilberschwefelcyanür in Schwefelwasserstoffgas oder in Chlorwasserstoffsäuregas gelinde erhitzt, so wird es zerlegt, man erhält entweder Schwefelquecksilber oder Chlorquecksilber, und in den kälteren Theilen des Gefässes condensirt sich eine Flüssigkeit. Dieselbe ist im ersten Augenblicke farblos und sie scheint wasserfreie Schwefelcyanwasserstoffsäure zu sein. Nach wenigen Augenblicken aber wird sie gelblich, indem sie zu durchsichtigen, sternförmig zusammengehäuften kleinen Krystallen erstarrt. Diese Krystalle zersetzen sich nach und nach von selbst, es entbindet sich Cyanwasserstoffsäuregas, und eine pomeranzengelbe, undurchsichtige Masse bleibt zurück, welche in Wasser unauflöslich ist und ein nicht krystallinisches Pulver darstellt. Wöhler, der diese Beobach-

tung zuerst gemacht hat, sieht es als eine Verbindung von Cyanwasserstoffsäure mit vielleicht doppelt so viel Schwefel, wie in der Schwefelcyanwasserstoffsäure, an, weil es sich durch Ausscheiden eines Theils der Cyanwasserstoffsäure bildet. Dass der gelbe Körper Wasserstoff enthält und eine wirkliche Wasserstoffsäure ist, scheint daraus zu erhellen, dass, wenn man ihn in Berührung mit Kalium erhitzt, er sich unter Feuererscheinung mit dem Kalium verbindet, Wasserstoffgas entbindet und ein Gemenge von Schwefelkalium mit Schwefelcyankalium ervorbringt.

Man kennt das Radikal dieser Wasserstoffsäure noch nicht im isolirten Zustande; wir werden es indessen aber *Ueberschwefelcyan*, und die Verbindung mit Wasserstoff *Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure* nennen. Dieselbe ist, als Säure betrachtet, sehr schwach; wenn man sie mit Basen vereinigt, bringt sie Ueberschwefelcyanmetalle hervor, welche wenig untersucht sind. Wenn sie erhitzt werden, entweicht die Hälfte des Schwefels, und es entstehen Schwefelcyanmetalle. Es ist klar, dass diese Verbindungen auch auf eine andere Weise betrachtet werden können, nämlich als Schwefelsalze, in denen der elektronegative Bestandtheil eine Verbindung von Cyan mit doppelt so viel Schwefel ist, ein Cyanübersulfid. Nach dieser Ansicht würde man diese Salze Cyanübersulfidsalze (Supersulfocyanate) nennen.

Schwefelwasserstoffcyan. Dieser Körper bildet sich, wenn Cyangas und Schwefelwasserstoffgas, bei Anwesenheit von Alkohol oder Wasser, mit einander in Berührung kommen. Er ist zuerst von Wöhler beschrieben worden, und wird nach dessen Angabe auf folgende Weise erhalten: Man sättigt Alkohol mit Cyangas und leitet alsdann bis zur Sättigung Schwefelwasserstoffgas hinein. Indem sich die Flüssigkeit dabei allmählig rothgelb färbt, setzt sie, besonders mit Hülfe künstlicher Abkühlung, kleine orangerothe Krystalle ab, welche Schwefelwasserstoffcyan sind. Oder man sammelt in einer mit Wasser gefüllten und in Wasser umgestülpten Retorte zugleich Cyangas und Schwefelwasserstoffgas auf, schüttelt das Gasgemenge mit dem Wasser wohl um, welches sich, unter Absorption des Gases, gelb färbt und allmählig dicke orangegelbe Flocken absetzt, welche sich bei näherer Betrachtung als aus feinen Nadeln bestehend zeigen. Sie wer-

den abgeschieden, mit kaltem Wasser ausgewaschen und in wenigem kochenden Alkohol aufgelöst, aus welchem die Verbindung beim Erkalten in kleinen, glänzenden, undurchsichtigen Krystallen von schöner orangerother Farbe anschiesst.

Sie ist wenig in kaltem Wasser auflöslich, welches sich davon gelb färbt. In kochendem Wasser ist sie auflöslicher, scheidet sich aber beim Erkalten unter Trübung der Flüssigkeit wieder ab. In kaltem Alkohol ist sie wenig löslich, aber bedeutend mehr in kochendem. Beim Erhitzen sublimirt sich dieselbe zum Theil unverändert, grösstentheils aber wird sie zersetzt und liefert Schwefelammonium und Kohle. Wird sie mit Feilspänen von Kupfer oder einem andern, leicht mit Schwefel sich verbindenden Metalle erhitzt, so erhält man ein mit Kohle gemengtes Schwefelmetall und es wird Ammoniakgas und etwas Wasser entwickelt. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf, und wird daraus durch Wasser wieder unverändert gefällt. Sie verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit kaustischen Alkalien und kann daraus durch Säuren wieder unverändert gefällt werden. Der Wasserstoff scheint dabei das Alkali zu reduciren, dessen Radikal dann ein Salz mit einem Salzbilder hervorbringt, welcher aus Cyan und Schwefel, in einem anderen Verhältnisse, als in den beiden oben angeführten Verbindungen, besteht. Diese Salze werden durch Erhitzen zersetzt und in ein Gemenge von Schwefelmetall und Schwefelcyanür verwandelt. Versucht man, Schwefelwasserstoffcyan in kohlensauren Alkalien aufzulösen, was nur mit Hülfe der Wärme geht, so zersetzt es sich auf die eben genannte Art. Seine Auflösung fällt die Bleisalze mit schön gelber Farbe, und der Niederschlag, so wie auch der mit Kupfersalzen, lässt sich bei sehr gelinder Wärme ohne Zersetzung trocknen. Mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, giebt er einen Niederschlag, der sich sogleich in Schwefelsilber und Cyan zersetzt, welches letztere sich mit Aufbrausen entwickelt. Nach einer Analyse von Liebig und Wöhler besteht dieser Körper aus 50,04 Schwefel, 41,11 Cyan, 3,54 Wasserstoff und 5,31 Sauerstoff. Sie betrachten ihn als eine Verbindung von 6 Atomen Cyan, 6 At. Schwefelwasserstoff und 1 At. Wasser, und halten sie für eine wasserhaltige Wasserstoffsäure, welche in Berührung mit Basen, vermöge ihres Wasserstoffgehalts, diese reducirt

und zugleich ihr Wasser abscheidet, so dass sie also einen zusammengesetzten Salzbilder enthalten würde, der aus 6 Atomen Cyan und 6 At. Schwefel bestände. Diess ist aber die Zusammensetzung des Schwefelcyans, und sie müsste also nothwendig Verbindungen bilden, die mit den Schwefelcyan-Verbindungen gleiche Zusammensetzung hätten, in welchem Falle dieser Körper eine isomerische Modification vom Schwefelcyan enthalten würde. Indessen müssen die Verbindungs-Verhältnisse dieses Körpers mit Basen näher bestimmt werden, ehe eine solche Annahme zulässig ist.

Aus dem Wasser, in welchem sich die eben genannte Materie in orangefarbenen Flocken abgesetzt hat, erhält man durch Abdampfen noch eine andere gelbe, krystallisirte Materie, welche zuerst von Gay-Lussac beschrieben worden ist, deren Zusammensetzung und Eigenschaften aber noch unbekannt sind. Er erhielt dieselbe, als er 1 Volumen Cyangas und 1,5 Volumen Schwefelwasserstoffgas mit einander vermischte. Die Gase wirken nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit auf einander und es bilden sich dann allmählig hellgelbe, feine Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind, und deren Auflösung die Bleisalze nicht fällt, da hingegen die Auflösung der vorigen orangerothen Verbindung dieselben mit feurig gelber Farbe fällt. Die gleichzeitge Bildung dieser beiden Körper auf die oben angegebene Art scheint die Erklärung des Umstandes zu geben, dass Cyangas und Schwefelwasserstoffgas nur bei Gegenwart von Wasser auf einander wirken.

Metalle.

METALLE.

Die Metalle sind brennbare, undurchsichtige Körper, welche die Wärme und Elektricität leiten und durch Poliren einen eigenthümlichen, den sogenannten metallischen Glanz annehmen. Durch die Entdeckung der Zusammensetzung der Alkalien und der Erden haben unsere Begriffe von den Metallen eine neue Richtung erhalten; wir haben Körper kennen gelernt, welchen gewisse von den angenommenen Haupteigenschaften der vorher bekannten Metalle fehlen, die aber offenbar zu derselben Klasse gehören.

Die äusseren Eigenschaften, welche man im Allgemeinen als Kennzeichen der Metalle angenommen hat, sind *a*) Undurchsichtigkeit, sowohl im flüssigen als im festen Zustande. Ein Silberblatt von $\frac{1}{100000}$ Linie Dicke lässt nicht einen einzigen Lichtstrahl durch. Diese Eigenschaft ist jedoch nicht absolut, denn ein $\frac{1}{2000}$ Zoll dickes Goldblatt erscheint ganz grün, wenn es gegen das Licht gehalten wird, was nicht der Fall sein würde, wenn die grünen Lichtstrahlen nicht durchdringen könnten. *b*) Metallglanz. Dieser hängt von der Undurchsichtigkeit der Metalle ab, wodurch das Licht von ihrer Oberfläche vollkommner, als von anderen Körpern, zurückgeworfen wird. Sie besitzen diesen Glanz in verschiedenem Grade; unter den gewöhnlichen Metallen hat Platin den grössten Glanz, dann folgen, nach Leslie's Versuchen, Stahl, Silber, Quecksilber, Gold, Kupfer, Zinn und Blei. *c*) Schmelzbarkeit. Alle Metalle können geschmolzen werden. Sie behalten dabei ihre Undurchsichtigkeit, aber sie erfordern zum Flüssigwerden so ungleiche Temperaturen, dass, wenn Quecksilber bei — 38° flüssig wird, Platin den höchsten Grad von Hitze, den wir durch Anblasen mit Sauerstoffgas, oder im Focus des Brennspiegels hervorbringen können, zum Schmelzen erfordert. Eisen und Platin werden vor dem Schmelzen weich, und können daher geschweisst werden. Beinahe alle Metalle nehmen, wenn sie aus der flüssigen Form in die feste langsam und ungestört übergehen, eine regelmässige Krystallform an. Man bemerkt am besten diese Krystallisation, wenn man die Me-

talle, durch die Einwirkung einer schwachen elektrischen Säule, aus verdünnten Auflösungen herstellt. Das Metall setzt sich dann in glänzenden Krystallen auf dem negativen Leiter ab. Die krystallinische Textur beobachtet man öfters, wenn die Oberfläche eines nach dem Schmelzen erstarrten, aber nicht gehämmerten oder gewalzten Metalls mit einer schwachen Säure geätzt wird, wodurch die äusserste, zuerst erstarrte Oberfläche aufgelöst, und die krystallinische Textur entblösst wird. Einige Metalle verdunsten bei geringer Hitze, andere fordern im Gegentheil ein heftiges Feuer, und die feuerfestesten, z. B. Gold und Platin, können nur im Focus grosser Brennspiegel verflüchtigt werden. *d*) Schwere und Dichtigkeit. Das grössere eigenthümliche Gewicht bei den Metallen wurde sonst als ihre hauptsächlichste charakterisirende Eigenschaft angesehen, und vor der Zersetzung der Alkalien kannte man kein Metall, welches nicht wenigstens 6mal schwerer als das Wasser war. Die metallischen Radikale der Alkalien und der Erden sind dagegen weit leichter. Kalium z. B. schwimmt auf dem Wasser und auf gewöhnlichem Branntwein. Das grössere eigenthümliche Gewicht kann also desswegen nicht mehr ein unterscheidendes Merkmal sein, weil die Klasse der Metalle Körper enthält, die leichter als Wasser sind, wie z. B. Kalium, und wieder andere, welche das Wasser 19- bis 20mal an Schwere übertreffen, wie z. B. Gold und Platin. *e*) Die Eigenschaft, die Wärme und die Elektricität besser als andere Körper zu leiten, ist einer der ausgezeichnetsten Charaktere der Metalle. Einige brennbare, nicht metallische Körper, z. B. die Kohle, sind Leiter der Elektricität, aber sehr schlechte Leiter der Wärme; andere, z. B. der Schwefel, leiten weder die Elektricität, noch die Wärme. In ihrer Eigenschaft, die Elektricität zu leiten, haben die Metalle eine so nahe Uebereinstimmung, dass man nur mit Schwierigkeit eine deutliche Verschiedenheit in ihrer Leitungsfähigkeit hat ausmitteln können, und sie übertreffen darin andere Körper so ausserordentlich, dass z. B. ein Cylinder von Wasser von 1 Zoll Länge, nach Cavendish, der Elektricität einen gleichen Widerstand leistet, wie ein eben so dicker Cylinder aus Eisen von 400 Millionen Zoll Länge. Sogar die Kohle leistet, nach Davy, der Elektricität einen mehrere Tausend Mal grösseren

Widerstand, als das Eisen oder das Platin, die doch unter den Metallen die schlechtesten Elektricitätsleiter sind. Aus einigen, mit einer sehr grossen elektrischen Säule angestellten Versuchen hat Children gefolgert, dass die Eigenschaft der Metalle, die Elektricität zu leiten, sich ungefähr wie ihr Leitungsvermögen für die Wärme verhält. Wir haben gesehen, dass die Elektricität bei ihrer Entladung nur dann Licht und Wärme hervorbringt, wenn die Masse des leitenden Körpers zu gering ist, und dadurch ihrem Durchgang Widerstand leistet. Wenn daher zwei gleich grosse Dräthe von verschiedenen Metallen durch Entladung der nämlichen Quantität Elektricität ungleich stark erhitzt werden, so scheint daraus zu folgen, dass das am stärksten erhitzte Metall die Elektricität schlechter als das andere leitet. Children glaubt gefunden zu haben, dass einige Metalle nach folgender Ordnung die besten Leiter der Elektricität sind: Silber, Zink, Gold und Kupfer. H. Davy fand, dass das Vermögen der Metalle, die Elektricität zu leiten, sich mit der Temperatur verändert. Durch Erhöhung der Temperatur wird es vermindert und umgekehrt. Wenn z. B. ein Metalldrath durch die Entladung einer starken elektrischen Säule in der Luft rothglühend wird, so kann er nicht mehr die ganze Menge der Elektricität in der Säule ausladen. Lässt man den Drath dann durch Oel, Alkohol, Wasser, kurz durch ein erkaltendes Medium, gehen, so wird er nicht mehr rothglühend, und entladet nun die Säule gänzlich. Hierdurch erklärt Davy einen sehr interessanten, von ihm angestellten Versuch: Wenn man in einen elektrischen Kreis einen 4 bis 6 Zoll langen, so dünnen Platindrath bringt, dass die Elektricität, welche durch ihn hindurchgeht, ihn in seiner ganzen Länge rothglühend macht, und nun irgend einen Theil desselben durch die Flamme einer Spirituslampe weissglühend macht, so erkaltet augenblicklich der Ueberrest des Draths bis unter die Temperatur des sichtbaren Glühens. Legt man umgekehrt an irgend eine Stelle des rothglühenden Draths ein Stück Eis, oder treibt auf dieselbe einen Strom kalter Luft, so werden augenblicklich alle anderen Theile des Draths viel heisser, und kommen vom Rothglühen zum Weissglühen. Um das verschiedene Leitungsvermögen einiger Metalle zu bestimmen, nahm Davy Dräthe von denselben Dimensionen,

und versuchte, wie viel Paare einer kräftigen elektrischen Säule sie so auszuladen vermochten, dass keine bemerkbare Wirkung in einem zugleich angebrachten Wasser-Zersetzungsapparat sichtbar wurde. Er fand dann, dass Eisen 6, Platin 11, Zinn 12, Kupfer und Blei 56, und Silber 65 Paare völlig zu entladen vermochten, wodurch die Ordnung, in welcher sie die Elektricität leiten, sich bestimmen lässt. Die in den schlechteren Leitern erregte Hitze macht aber eine genaue Berechnung des relativen Leitungsvermögens unmöglich. Davy fand weiter, dass dieses Vermögen in einem jeden Metalle mit der Masse des Metalls proportional ist, nicht aber mit dessen Oberfläche, und dass es mit der Länge des leitenden Stücks im umgekehrten Verhältnisse steht. Wenn z. B. ein Platindrath, von $\frac{1}{220}$ Zoll Dicke und 6 Zoll Länge, 10 Plattenpaare entlud, so wurden 20 Paare von einem 3 Zoll langen und eben so dicken entladen. Wenn eine gewisse Länge eines Metalldraths eine gewisse Anzahl Paare einer elektrischen Säule entladet, so wird ein 6mal schwererer Drath von derselben Länge, oder, was auf eins herauskommt, 6 solche Dräthe eine 6mal so grosse Anzahl entladen. Davy versuchte, auf diese Thatsachen eine andere Methode zu gründen, um das ungleiche Leitungsvermögen verschiedener Metalle ausfindig zu machen, indem er Metalldräthe von gleicher Dicke nahm, und von jedem die Länge bestimmte, welche genau nöthig war, um die nämliche elektrische Säule vollkommen zu entladen. Es fanden sich dann folgende Längenverhältnisse:

Silber	60
Kupfer	55
Gold	40
Blei	38
Platin	10
Palladium	9
Eisen	8,

welche Zahlen daher das relative Leitungsvermögen dieser Metalle ausdrücken.

Becquerel hat durch später angestellte Versuche, bei welchen er sich zur Messung des Leitungsvermögens verschiedener Körper einer in einem elektromagnetischen Multiplicator eingeschlossenen Magnetnadel bediente, gefunden,

dass, wenn Dräthe desselben Metalles dasselbe Leitungsvermögen haben sollen, das Verhältniss der Länge zum Durchschnitt bei ihnen gleich sein muss, welches im Ganzen genau Davy's Resultat ist. Was dagegen das ungleiche Leitungsvermögen bei gleich grossen Dräthen von verschiedenen Metallen betrifft, so fand er Resultate, welche von denen Davy's abweichen, nämlich:

Kupfer	100
Gold	93,60
Silber	73,60
Zink	28,50
Platin	16,40
Eisen	15,80
Zinn	15,50
Blei	8,30
Quecksilber	3,45
Kalium	1,33.

Nach Versuchen von Pouillet verhält sich das Elektricitäts-Leitungsvermögen folgender Metalle wie die beistehenden Zahlen:

Silber (mit 0,014 Kupfer)	860
Kupfer	730
Silber (mit 0,052 Kupfer)	656
Gold, reines,	623
Silber (mit 0,2 Kupfer)	569
Garkupfer	224
Messing	194
Eisen	121
Gold (18 karätiges)	109
Platin	100.

Das Vermögen der Metalle, die Wärme zu leiten, ist nicht minder verschieden. Silber leitet die Wärme am besten, darnach folgen Kupfer und Gold. Eisen und besonders Platin gehören unter den Metallen zu den schlechtesten Wärmeleitern. Diese verschiedene Leitungsfähigkeit wird durch eine sehr einfache Vorrichtung dargelegt. Man nimmt Dräthe von verschiedenen Metallen, von vollkommen gleichem Durchmesser, tränkt sie in geschmolzenes Wachs ein, und hält, nachdem sie erkaltet sind, das eine Ende jeden Drathes horizontal in die Flamme eines Lichts, so lange noch etwas

Wachs schmelzen will, und misst nachher, wie weit am Drath das Wachs abgeschmolzen ist, von dem äussersten Rande der Flamme an gerechnet. Je weiter das Wachs abgeschmolzen ist, um so grösser ist die Leitungsfähigkeit der Metalle. Das Resultat von diesem Versuche wird noch zuverlässiger, wenn die Metalldräthe rings um eine massive kupferne Kugel eingeschraubt werden, und die Kugel dann mit einer steten, nicht lodernden Flamme einer Oellampe erhitzt wird. Man misst dann, wie weit vom Rande der Kugel ab das Wachs geschmolzen wird. Auch kann man, statt des Ueberzugs mit Wachs, auf jedem Drath, gleich weit von der Kugel, kleine Stücke von Phosphor befestigen, und dann die Zeit messen, die für jedes Metall erforderlich ist, um die Entzündung des Phosphors zu bewirken. Diese Bestimmungen geben aber nur annähernde Resultate. Despretz hat die verschiedene Wärmeleitungsfähigkeit einiger Metalle mit Genauigkeit zu messen gesucht, indem er von diesen Metallen gleich grosse Prismen verfertigen liess, worin auf bestimmten Abständen Vertiefungen angebracht waren, die er mit Quecksilber füllte, um darin die Kugeln von Thermometern einzusetzen. Das eine Ende von jedem Prisma wurde über einer Argand'schen Lampe mit einer solchen Gleichförmigkeit erhitzt, dass das diesem Ende nächste Thermometer in allen Prismen denselben Wärmegrad anzeigte, und die Erhitzung wurde so lange fortgesetzt, bis kein weiteres Zunehmen der Temperatur am anderen Ende zu bemerken war; wo er dann, nach dem verschiedenen Thermometerstande, auf den bestimmten Abständen vom ersten Thermometer, die Verschiedenheit der Leitungsfähigkeit berechnen konnte. Um bei diesem Versuch die Wirkung der Radiation gleichförmig zu machen, waren alle Prismen mit demselben Firniss gleich dick überzogen. Er fand auf diese Weise die Leitungsfähigkeit folgender 5 Metalle in nachstehender Ordnung, Kupfer, Eisen, Zink, Zinn, Blei. Die Leitungsfähigkeit des Kupfers war zu der des Eisens wie 12 : 5. Eisen und Zink haben ungefähr dieselbe Leitungsfähigkeit; das Blei hat aber nur die Hälfte von der des Eisens, oder $\frac{1}{5}$ von der des Kupfers.

f) Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit kommen nicht allen Metallen zu. Einige zerspringen unter dem Hammer und lassen sich pulvern. Andere können bis zu einem ge-

wissen Grade ausgehämmert werden; setzt man aber das Schmieden weiter fort, so bekommt das Metall Risse. Wird es dann geglüht, so kann es auf's Neue ausgeschmiedet werden. Man leitet dieses davon her, dass die kleinsten Theile, welche im Begriff waren, durch das Schmieden von einander gerissen zu werden, durch das Glühen auf's Neue an einander haften. Während des Schmiedens erhält das Metall eine grössere Dichtigkeit, es entwickelt sich Wärme, und das eigenthümliche Gewicht wird erhöht. Durch gewisse Handgriffe kann man einen eisernen Nagel so schmieden, dass er dadurch glühend wird. Man theilte früher die Metalle nach ihrer Geschmeidigkeit in vollkommene, das heisst schmiedbare, und in Halbmetalle, welche unter dem Hammer zerspringen, ein. Wir haben aber diese Benennungen gegen die Ausdrücke geschmeidige und spröde Metalle ausgetauscht. Die geschmeidigen zeichnen sich durch ihre Zähigkeit aus, und es ist desswegen eine sehr bedeutende Kraft nöthig, um ihre kleinsten Theile durch Zerreissen von einander zu trennen. In Hinsicht der Zähigkeit ergiebt sich folgende Ordnung: Eisen, Kupfer, Platin, Silber, Gold, Zinn, Zink, Blei. *g*) Weichheit. Die meisten Metalle sind bis zu einem gewissen Grade weich. Diese Eigenschaft, verbunden mit ihrer Zähigkeit, macht es möglich, sie in Dräthe zu ziehen, und sie können auch desswegen Eindrücke von anderen härtern Körpern annehmen. Es giebt jedoch Metallverbindungen, die an Härte keinem andern Körper nachstehen, z. B. kohlehaltiges Eisen (Stahl, weisses Roheisen) und Phosphorkupfer. — Diese nun erwähnten Eigenschaften machen die gemeinschaftlichen äusseren Charaktere der Metalle aus.

Ihre gemeinschaftlichen chemischen Eigenschaften sind, dass sie sich verbinden können: 1) mit Sauerstoff, 2) mit den brennbaren, nicht metallischen Körpern (Metalloïden) 3) mit einander, und 4) endlich, dass sie sich mit oxydirten Körpern nicht vereinigen können, ohne vorher selbst mit Sauerstoff verbunden zu sein. Wegen dieses Mangels an Verwandtschaft zwischen Metallen und oxydirten Körpern, behalten erstere, wenn sie in Thontiegeln mit Flüssen von Erden oder mit Glas geschmolzen werden, eine gewölbte Oberfläche, oder bilden, in kleineren Quantitäten, runde Kör-

ner. Ehe ich aber diese chemischen Eigenschaften der Metalle näher entwickele, werde ich zuerst ihre Namen und ihre Eintheilung anführen.

Nachdem man die Radikale der Erden und Alkalien kennen gelernt, glaubte man anfangs, diese von den eigentlichen Metallen trennen zu müssen, weil sie leichter und brennbarer waren, als alle vorher bekannten Körper. Ich muss jedoch erinnern, dass, obgleich eine solche Eintheilung nicht ohne Bequemlichkeit sein würde, sie in Hinsicht dieser metallischen Radikale unnatürlich wäre. Sie kann daher nur für die charakteristischen Verschiedenheiten der oxydirten Metalle, die wir in Alkalien, Erden und Metalloxyde eintheilen, angenommen werden. An diese letztgenannte Eintheilung sind wir schon gewöhnt, und die Abschaffung derselben würde mehr Verwirrung als Erleichterung verursachen. Doch ist diese Eintheilung nur künstlich, denn es giebt zwischen diesen drei Abtheilungen der oxydirten Metalle keine natürliche Gränze. Wir werden sehen, dass zwischen Erden und Alkalien keine recht bestimmte Gränze zu finden ist, wesswegen auch einige Chemiker gewisse Erden zu den Alkalien gerechnet haben. Eben so wird man in der folgenden Reihe finden, dass die Gränzlinie zwischen Erde und Metalloxyd unbestimmt ist; z. B. zwischen Thonerde, Zirkonerde, Kieselsäure, Tantalsäure, Titansäure, Zinnoxyd, Antimonsäure, oder: Thonerde, Beryllerde, Yttererde, Ceriumoxydul, Bleioxyd. Der mit den Eigenschaften dieser Körper schon Vertraute findet einen so allmähligen Uebergang von der einen Klasse zu der anderen, dass er gewiss keine natürliche Gränze entdecken wird.

Wir werden hier die Metalle in zwei Abtheilungen abhandeln, nämlich: 1) die Radikale der Alkalien und der Erden, und 2) die Radikale der eigentlich sogenannten Metalloxyde und Metallsäuren. Die ersteren zeichnen sich durch ihre grössere Leichtigkeit aus. Die meisten sind entweder leichter oder unbedeutend schwerer als Wasser, und mehrere so brennbar, dass sie, bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, Wasser zersetzen. Sie werden nach ihren schon längst bekannten Oxyden genannt, deren lateinischen Namen man die Endigung des Neutrum gegeben hat. Sie sind: *Kalium*, *Natrium*, *Lithium*, *Barium*,

Strontium, *Calcium*, *Magnesium*, *Aluminium*, *Beryllium*, *Yttrium*, *Zirconium*, *Thorium*.

Unter diesen Metallen werden wir ausserdem einen zusammengesetzten Körper abhandeln, welcher die meisten Eigenschaften der Metalle besitzt, nämlich das *Ammonium*, welches sich aus dem Ammoniak bildet, einem Alkali, welches sich zum Ammonium analog verhält, wie die anderen Alkalien zu ihren metallischen Radikalen.

Die zweite Abtheilung zerfällt wiederum in zwei Unterabtheilungen:

1) Elektronegative Metalle, d. h. solche, die in Verbindung mit Sauerstoff eine grössere Neigung haben, Säuren zu bilden, als Salzbasen darzustellen. Diese sind: *Selen*, *Tellur*, *Arsenik*, *Chrom*, *Vanadin*, *Molybdän*, *Wolfram*, *Antimon*, *Tantal*, *Titan*.

2) Elektropositive Metalle, welche vorzugsweise den elektropositiven Bestandtheil salzartiger Verbindungen ausmachen. Diese sind: *Gold*, *Osmium*, *Iridium*, *Platin*, *Rhodium*, *Palladium*, *Silber*, *Quecksilber*, *Uran*, *Kupfer*, *Wismuth*, *Zinn*, *Blei*, *Cadmium*, *Zink*, *Nickel*, *Kobalt*, *Eisen*, *Mangan*, *Cerium*. Die Metalle in diesen beiden Unterabtheilungen sind alle mehr als 4mal schwerer als Wasser, sehr wenige unter ihnen werden bei gewöhnlicher Luft-Temperatur auf Kosten der Luft oder des Wassers oxydirt, und die Oxyde dieser Metalle lassen sich, bei einer hinreichend hohen Temperatur, durch Kohlenpulver metallisch wieder herstellen. Vom Kalium werden sie bei einer sehr gelinden Hitze reducirt.

Metalle und Sauerstoff.

Ich habe schon in der ersten Abtheilung angeführt, dass brennbare Körper Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen aufnehmen, und ich habe dort die Begriffe von Oxyd und Oxydul, und den verschiedenen Säure-Stufen bestimmt. Die Metalle weichen in Hinsicht ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff von einander ab, sie nehmen sehr verschiedene Mengen davon auf und erfordern ungleiche Temperaturen, um damit verbunden werden zu können. Einige werden in der Luft sogleich oxydirt, sogar in strenger Kälte, wie z. B. Kalium und Mangan, andere noch ehe sie zu glühen anfan-

gen, z. B. Blei, Zink und Zinn, und noch andere können gar nicht auf Kosten der Luft oxydirt werden, z. B. Gold, Silber und Platin. Dagegen lassen sich die Metalle, mit wenigen Ausnahmen, auf nassem Wege durch Salpetersäure und durch Königswasser oxydiren. Einige oxydiren sich auf Kosten des Wassers, wenn sie mit einer Säure übergossen werden, z. B. Zink und Eisen. — Rhodium und Iridium lassen sich auf nassem Wege nicht oxydiren, aber sie werden sehr leicht oxydirt, indem man sie mit Kalihydrat oder mit Salpeter erhitzt. Chrom, Tantal, Titan und Zirconium, von denen keines durch Königswasser oxydirt wird, werden auf nassem Wege von Fluorwasserstoffsäure, entweder für sich, oder mit Salpetersäure versetzt, aufgelöst. Auf trocknem Wege werden sie beim Schmelzen mit Salpeter oder kaustischem Alkali oxydirt.

Die Oxyde einiger Metalle werden beim Glühen zerlegt, der Sauerstoff entweicht in Gasform, und das Metall bleibt rein zurück. Diese werden edle Metalle genannt, weil sie bei der Bearbeitung im Feuer keinen Abgang erleiden. Dahin gehören: Gold, Platin, Silber, Iridium. Andere werden bei einer gewissen Temperatur oxydirt, und geben bei einer noch höheren den Sauerstoff wieder von sich; solche sind: Palladium, Rhodium, Quecksilber, Nickel und Blei. Man giebt von den edlen Metallen an, dass sie durch starke elektrische Schläge oxydirt werden können. Van Marum hat mit der Teyler'schen Elektrisirmaschine solche Versuche angestellt. Er leitete sehr starke elektrische Schläge durch feine Dräthe von Platin, Gold, Silber u. m. a.; die Dräthe wurden zerstoben und verflüchtigt. Den feinen Staub, als welchen sich das Metall nachher aus der Luft absetzte, hat man für ein Oxyd gehalten. Obschon es nicht zu leugnen ist, dass der feine Metallstaub, während des Erkaltens, eine für die Oxydation günstige Temperatur hat bekommen können, wodurch er in diesem Zustande der feinsten mechanischen Zertheilung in Oxyd hat umgewandelt werden können, so zeigten sich doch ganz die nämlichen Erscheinungen, wenn das zerstobene Metall mit Wasserstoffgas umgeben war. Gold und Platin haben übrigens eine so geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass sie sich nicht einmal auf der positiven Seite in der elektrischen Säule oxydiren, und werden nur

dann in der Flüssigkeit aufgelöst, wenn sie mit einer Chlorwasserstoff haltenden Flüssigkeit umgeben sind.

Ein mit Sauerstoff verbundenes Metall hat sein metallisches Ansehen verloren, und ist in einen erdigen, weissen, oder auch gefärbten Körper verwandelt worden. Es gleicht in diesem Zustande einer Erde, und wurde desshalb von den älteren Chemikern, mit einer Art von Vorgefühl von der gleichartigen Zusammensetzung der Metalloxyde und der Erden, Metallkalk genannt.

Bei einigen Metallen kennen wir nur eine einzige Oxydationsstufe. Die meisten aber haben zwei, und einige haben mehrere. Bisweilen können sich alle Oxydationsstufen mit Säuren zu Salzen verbinden, z. B. die des Eisens und des Zinns, oft hat nur die niedrigste Oxydationsstufe diese Eigenschaft, indem die höheren sich mit Basen verbinden können, z. B. bei Chrom und Antimon, und bisweilen haben alle Oxydationsstufen eines Metalls die Natur einer Säure, z. B. beim Arsenik.

Die Metalloxyde verbinden sich unter sich. Die Verbindungen der elektropositiven Oxyde, oder der Sauerstoffbasen, mit den elektronegativen Oxyden, oder Sauerstoffsäuren bilden die sogenannten Sauerstoff-Salze, wovon ich die nähere Auseinandersetzung bei Abhandlung der Salze im Allgemeinen geben werde. Allein auch Oxyde, die offenbar beide elektropositiv sind, können sich unter sich verbinden, wie z. B. das Bleioxyd mit Kalkerde, im Schmelzen Kupferoxyd mit Kali u. s. w. Solche Verbindungen rechnen wir nicht zu den eigentlichen Salzen, wiewohl ihr Dasein auf demselben, wiewohl schwächeren Gegensatz beruht. Die bekannten Verbindungen der Art werde ich bei demjenigen ihrer Bestandtheile beschreiben, welcher in der Ordnung dem anderen folgt. — Auch das Wasser verbindet sich mit den Metalloxyden. Diese Verbindungen werden Hydrate genannt. Da mehrere der stärkeren Sauerstoffbasen gewöhnlich im Zustande von Hydraten gebraucht werden, so werde ich die Hydrate nicht unter den Salzen, sondern sogleich bei den Basen selbst beschreiben. Von den stärksten Basen wird das Wasser mit solcher Kraft gebunden, dass es selbst nicht im Feuer auszutreiben ist; andere verlieren es bei mässiger Hitze, noch andere schon beim

Kochen in Wasser, und einige verbinden sich gar nicht damit. Im Zustande von Hydraten verbinden sich die Basen mit andern Körpern viel leichter, als im wasserfreien Zustande. Gewöhnlich vereinigt sich ein Oxyd mit Wasser in einem solchen Verhältniss, dass beide gleiche Mengen Sauerstoff enthalten; indessen finden, wiewohl weniger allgemein, auch andere Verhältnisse statt.

Wenn ein Metalloxyd seines Sauerstoffs beraubt und metallisch wieder hergestellt wird, so nennt man dieses Reduciren und die Operation Reduction. Diess kann auf verschiedene Art geschehen. Die edlen Metalle werden reducirt, wenn ihre Oxyde zum Glühen erhitzt werden, wobei der Sauerstoff als Gas entweicht. Die Oxyde der unedlen Metalle dagegen haben den Zusatz eines Körpers nöthig, welcher zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft hat, als sie selbst besitzen. Das Metalloxyd wird darum mit Kohlenpulver vermischt und einer so starken Hitze ausgesetzt, als das Metall zum Schmelzen nöthig hat. Die Kohle verbindet sich mit dem Sauerstoffe des Metalloxyds zu Kohlenoxydgas, welches in Gasform entweicht. Man nimmt diese Reduction gewöhnlich in feuerfesten Thontiegeln, vorzüglich in hessischen, vor, die man mit einem Deckel oder einem umgekehrt aufgesetzten kleineren Tiegel bedeckt, indem man dabei die Fugen mit einer Mischung von gebranntem und ungebranntem feuerfesten Thon zuklebt. Bisweilen setzt man in den Thontiegel eine passende Kohle, worein man für die zu reducirende Masse ein Loch gebohrt hat, welches man, nach Eintragung des zu reducirenden Oxyds, mit einem Pfropfen von Kohle verschliesst. Bei anderen Gelegenheiten füttert man den Tiegel auf der inwendigen Seite mit einer dicken Bekleidung eines Gemenges von Thon, Sand und Kohlenpulver aus. Ein wesentlicher Umstand bei der Reduction ist ein Zusatz von Fluss, womit das Gemenge von Oxyd und Kohlenpulver im Tiegel bedeckt wird. Man bedient sich zum Fluss eines reinen, metallfreien Glases, entweder allein oder mit Flussspath vermischt. Borax kann ebenfalls angewandt werden. Diese Masse schmilzt gewöhnlich, noch ehe die Reduction angefangen hat, so dass die neugebildeten kleinen Metalltheile davon umgeben und bedeckt werden. Durch die Bewegung, worein der Fluss durch

entwickelte Gasarten während der Reduction versetzt wird, treffen sich die Metalltheile und sammeln sich zu einem grösseren Korn an, welches vom flüssigen Glase gegen die Einwirkung der durch die Poren des Tiegels eindringenden Luft geschützt wird. Ohne einen solchen Fluss würde man die Metallkörner zerstreut, und oft an der Oberfläche sehr angelaufen erhalten. Beim Herausnehmen des Tiegels aus dem Feuer pflegt man ihn gelinde anzustossen, damit solche Metallkörner, die im Flusse zerstreut liegen, sich sammeln können. Einige Metalle erfordern eine sehr starke Hitze, um reducirt und geschmolzen zu werden; die meisten werden weit unter ihrem Schmelzpunkt reducirt. Der erhaltene Metallklumpen wurde von den älteren Chemikern Regulus genannt; daher die Benennung regulinisch, was metallisch bedeutet. Bei diesen Reductionen mit Kohlenpulver erhält man das Metall selten rein, sondern öfters mit Kohle, Kiesel und, wenn man Borax angewandt hat, auch mit Bor verbunden. Um es so rein, wie nur möglich, zu erhalten, muss man nicht mehr Kohlenpulver zusetzen, als zur Reduction des Metalles gerade nöthig ist, oder etwas weniger. Wenn der Sauerstoffgehalt des Oxyds bekannt ist, wird der Zusatz von Kohle darnach bestimmt. 100 Th. Sauerstoff nehmen 75,33 Th. Kohle auf, um Kohlenoxydgas zu bilden. Dabei muss man jedoch berücksichtigen, dass bei der ersten Einwirkung der Hitze eine Portion Kohlensäure erzeugt wird, und dass die Metalle, welche zum Sauerstoff eine geringe Verwandtschaft haben, viel Kohlensäuregas geben. Sie bedürfen daher weniger Kohle, um reducirt zu werden. Die Reduction geschieht in einem Wind- oder Zugofen, oder vor dem Gebläse in einer Esse. Holzkohlen geben weniger Hitze als Steinkohlen, und die stärkste Hitze wird durch geglühte Steinkohlen (Coaks) in einem Ofen hervorgebracht, in welchen die Luft des Gebläses durch acht durch die Wände des Ofens einmündende, und in derselben horizontalen Ebene liegende Oeffnungen eingeführt wird. (Siehe das Nähere im Art. Oefen im letzten Theil.) Er erfordert Tiegel von sehr feuerfestem Thon; die hessischen Tiegel pflegen darin bald zu schmelzen.

Statt Kohle kann man sich bei der Reduction eines anderen Metalles bedienen, das eine grössere Verwandtschaft

zum Sauerstoff, als das zu reducirende Metall, hat; das letztere bekommt aber dabei immer eine Zumischung vom ersteren. Man bedient sich zu solchen Reductionen am besten des Kaliums, und nimmt dieses nachher durch zugegossenes Wasser weg, welches das Kalium oxydirt und auflöst, wobei das reducirte Metall in porösem oder selbst pulverförmigem Zustande zurückbleibt.

Bisweilen ist es der Fall, dass ein Metall, welches bei niedrigeren Temperaturen eine geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, als ein anderes, dieses bei einer höheren Temperatur an Verwandtschaft übertrifft. Dieses ist der Fall, wenn jenes bei der höheren Temperatur flüchtig ist. Z. B. Eisenoxydul wird vom Kalium bei sehr geringer Wärme reducirt, Kalium wird im Gegentheil, bei der Schmelzhitze des Gusseisens, vom Eisen reducirt, wobei das neugebildete Kalium verflüchtigt und metallisch sublimirt wird.

Häufig bedient man sich des Wasserstoffgases zur Reduction der Metalloxyde. Diese Art der Reduction geschieht sehr leicht, wenn das Metalloxyd in einer Porzellanröhre streng erhitzt wird, während man Wasserstoffgas durch eine, mit kleinen Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre hineinleitet. Das entgegengesetzte Ende der Porzellanröhre wird mit einem Korkstöpsel verschlossen, durch welchen eine enge Glasröhre dem Gase Ausgang verschafft. So lange sich in dieser Röhre Feuchtigkeit absetzt, ist das Oxyd noch nicht reducirt; aber sobald diese Röhre inwendig trocken wird, nimmt man das Feuer weg, und lässt das Wasserstoffgas durch die Röhre streichen, bis dass alles kalt geworden ist. Auf diese Weise erhält man jedoch selten eine Hitze, die zum Schmelzen des Metalls hinreichend ist. Alle Metalle, welche zum Sauerstoff geringere Verwandtschaft haben als das Eisen, werden vom Wasserstoff reducirt, sogar das Eisenoxyd, aber nicht Zink, Cerium, Titan, Mangan, Tantal und Chrom.

Die meisten Metalle, welche von Wasserstoff reducirt werden, lassen sich auch dadurch herstellen, dass man ihr oxalsaures Salz der trocknen Destillation aussetzt, wobei man Kohlensäuregas mit oder ohne Wasserdämpfe erhält, und das Metall in Pulverform zurückbleibt.

Auch ohne Einwirkung des Feuers können die Metall-

oxyde auf verschiedene Art reducirt werden. Z. B. wenn man in eine Auflösung eines Metallsalzes ein anderes Metall hineinlegt, welches zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft hat, als das aufgelöste, so scheidet sich dieses metallisch aus. Ein geringer Ueberschuss von Säure beschleunigt in hohem Grade diesen Prozess. Diejenigen Metalle, welche zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft haben, als der Wasserstoff, können jedoch nicht anders auf diese Weise reducirt werden, als durch Zusatz von Kalium oder Natrium. Wir bedienen uns gewöhnlich des Eisens oder des Zinks als Reductionsmittel, weil diese unter den gewöhnlicheren Metallen die stärkste Verwandtschaft zum Sauerstoff und zu den Säuren haben; doch können die Metalle überhaupt sich einander so reduciren, wie es folgende Reihe zeigt, in welcher jedes Glied von dem folgenden reducirt wird: Gold, Silber, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Zinn, Zink.

Die meisten der edlen Metalle werden von den Oxydulsalzen des Eisens und des Zinns dadurch reducirt, dass das Oxydul sich mit dem Sauerstoff und der Säure des edlen Metalls zu einem Oxydsalz verbindet, wodurch das reducirte Metall in Pulverform niedergeschlagen wird. Die Oxydulsalze des Eisens haben vor den Oxydulsalzen des Zinns den Vorzug, dass das neugebildete Eisenoxyd in der Säure, womit das ausgeschiedene Metall verbunden war, aufgelöst zurückbleibt; der Niederschlag ist also reines Metall, wogegen das Zinnoxyd, welches in den Säuren schwerauflöslich ist, oft zugleich mit dem reducirten Metall niedergeschlagen wird. Metalle, welche aus ihren Auflösungen in Säuren nur schwer sich reduciren lassen, werden oft sehr leicht aus ihren Auflösungen in Alkalien wieder hergestellt, z. B. Wolfram und Zinn. Das fällende Metall muss aber dann in der alkalischen Flüssigkeit auflöslich sein.

Wenn ein Metall auf ein anderes niedergeschlagen wird, bekleidet sich das reducirende mit einer dünnen Schicht des reducirten, und in demselben Augenblicke fängt ein elektrischer Prozess zwischen beiden an, bei welchem das reducirende Metall fortwährend positiv, und das reducirte negativ elektrisch ist. Dieses häuft sich jetzt auf dem vorher abgesetzten immer mehr an, entweder in losen Flocken oder in dendritischen Krystallgruppen, während dass jenes auf ande-

ren Punkten aufgelöst wird. Diess hat in neuerer Zeit die Frage erweckt: ob die chemischen Verwandtschaften und die Elektricität nicht identisch wären, um so mehr, da man bei näherer Untersuchung bemerkt hat, dass die chemischen Verwandtschaften niemals in Thätigkeit kommen, ohne dass das Gleichgewicht der Elektricität gestört wird. Ich habe schon angeführt, dass die Entladung der elektrischen Säule eine reducirende Kraft auf die in Wasser aufgelösten Körper, durch welche die Entladung vor sich geht, ausübt, und wir benutzen sehr oft diese Kraft zur Wiederherstellung der Metalle. Wir kennen noch keine Verwandtschaft, welche von der Elektricität nicht aufgehoben würde, obgleich höhere Verwandtschaftsstufen höhere Wirkungen der Elektricität erfordern. Je grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff ein Körper hat, je mehr muss seine Auflösung concentrirt sein; denn sonst verliert sich die Kraft der elektrischen Entladung durch die Zerlegung des anwesenden Wassers. So z. B. wird befeuchtetes Kali von der Elektricität zersetzt, nicht aber seine verdünnte Auflösung. Thonerde, Kieselsäure, Ceriumoxyd u. m. a. können von der elektrischen Säule nicht reducirt werden, weil sie im Wasser völlig unauflöslich sind, und wenn sie in Säuren oder in Alkali aufgelöst werden, so übt die Säule ihre Kraft auf die Lösungsmittel und auf die salzige Verbindung aus. Je weniger ein Körper in Wasser auflöslich ist, wie z. B. die alkalischen Erden, um so grössere Intensität muss die elektrische Entladung haben (d. h. um so grösser muss die Anzahl der einzelnen Paare in der elektrischen Säule sein), weil sie nur mit einem Ueberschusse dessen, was zur Zersetzung des Wassers angewandt wird, auf die aufgelösten Körper einwirkt. Die meisten der eigentlichen Metalle werden sehr leicht reducirt, auch von schwachen elektrischen Säulen, und das reducirte Metall schiesst in Krystallen an, die um so regelmässiger werden, je langsamer die Reduction geschieht.

Endlich werden auch mehrere unter den edlen Metallen vom Sonnenlichte reducirt. In einem gläsernen Gefässe, welches eine neutrale Goldauflösung enthält und gegen das Sonnenlicht gestellt wird, bekleidet sich sowohl die Oberfläche, als die dem Lichte zugekehrte Seite inwendig mit einer Haut von Gold, die allmählig an Dicke zunimmt. Ich habe schon in der

der ersten Abtheilung von dieser Eigenschaft des Lichtes gesprochen, und dabei die Muthmassung angeführt, dass sie von einer elektrischen Wirkung abhängen könne, indem Elektricität und Licht sich überall zusammen zeigen.

Wenn die Metalle oxydirt werden, so verbinden sie sich mehr oder weniger innig mit dem Sauerstoff, wodurch eine mehr oder weniger erhöhte Temperatur erregt wird. Je geringer die Verwandtschaft eines Körpers zum Sauerstoff ist, um so weniger Wärme wird dann bei ihrer Vereinigung ausgeschieden, so dass, wenn ein anderer Körper, zufolge einer grösseren Verwandtschaft, den Sauerstoff davon wegnimmt, noch ein Theil Wärme davon auszuscheiden übrig bleibt. Der Stickstoff hat zum Sauerstoff beinahe die geringste Verwandtschaft, und nimmt ihn fast mit seinem ganzen Gehalt an Wärme auf; desswegen verbrennen alle Körper auf Kosten des schmelzenden Salpeters mit derselben Entwickelung von Wärme, wie im Sauerstoffgas. Kalium im Gegentheil hat die grösste Verwandtschaft zum Sauerstoff, und es oxydirt sich daher auf Kosten der meisten oxydirten Körper, unter Entwickelung von Wärme, welche bisweilen die lebhaftesten Verbrennungs-Erscheinungen hervorbringt. Die Sauerstoffmenge, welche das Oxydul eines Metalls in Oxyd verwandelt, hat gewöhnlich nicht dieselbe Menge Wärme verloren, als der im Oxydul enthaltene Sauerstoff. Daher wird Kalium mit Feuererscheinung, auf Kosten z. B. von Eisenoxyd und Manganoxyd, in Kali verwandelt, da es hingegen, ohne in Glühung zu gerathen, Eisen- und Manganoxydul herstellt.

Die ungleich starke Verwandtschaft, womit die Metalle die verschiedenen Antheile Sauerstoff binden, welche ihre verschiedenen Oxydationsstufen ausmachen, ist bis jetzt nicht näher bestimmt. So viel ist jedoch aus der Erfahrung bekannt, dass weder in dem Minimum, noch in dem Maximum von Sauerstoffgehalt die stärkste chemische Verwandtschaft zwischen den Bestandtheilen obwaltet. Die sogenannten Suboxyde zersetzen sich gewöhnlich durch sehr geringe Veranlassungen in Metall und in eine höhere Oxydationsstufe. Die Superoxyde, so wie auch einige unter den Oxyden, zersetzen sich gleichfalls leicht in Sauerstoff und in niedrigere Oxy-

dationsstufen. Die grösste Verwandtschaft steht also irgendwo in der Mitte.

Da die Oxydation der Metalle die erste Erscheinung war, welche eigentlich die verbesserte Lehre von der Verbrennung erzeugte, so werde ich hier eine kurze Uebersicht der vorzüglichsten Veränderungen geben, die sich mit dieser Lehre ereignet haben. Schon im Jahre 1630 machte Jean Rey, Arzt aus Perigord in Frankreich, die Beobachtung, dass die Metalle Blei und Zinn, wenn sie calcinirt werden, an Schwere zunehmen, und er leitete dieses von absorbirter Luft her*). Der Engländer Robert Hooke gab nachher im Jahre 1665 in einem Buche, *Micrographia* betitelt, folgende Erklärung von der Verbrennung: „Die Luft, worin wir leben, ist das Auflösungsmittel aller brennbaren Körper. Diese Auflösung (die Verbrennung) geschieht erst, nachdem der Körper erwärmt ist, und die Wirkung der Auflösung bringt die hohe Temperatur hervor, welche wir Feuer nennen. Die Auflösung des brennbaren Körpers geschieht durch einen inhärirenden Stoff, welcher der Luft beigemischt wird. Dieser Stoff gleicht demjenigen, der im Salpeter figirt ist, aber es ist nicht dieselbe Substanz. Ein Theil des brennenden Körpers wird in Luft verwandelt und verfliegt, aber ein anderer Theil verbindet sich mit der Luft und bildet ein Coagulum oder einen Niederschlag, wovon einige Theile so leicht sind, dass sie von der Luft entführt werden, aber andere sind gröber und bleiben zurück.“ Man sieht, dass Hooke von der Verbrennung gewöhnlicher Brennmaterialien gesprochen, und dass er sich diese weit deutlicher vorgestellt hat, als viele es nach ihm gethan haben. Sein Landsmann und Zeitgenosse John Mayow, schrieb im Jahre 1674**) über das vermehrte Gewicht des Bleies und Antimons während der Oxydation. Auch er leitete es von einem mit diesen Metallen verbundenen Bestandtheile der Luft her, den er *Spiritus nitro-aëreus* nannte, und er glaubte, dass es sich mit den übrigen Metallen auf dieselbe Weise verhalte. Seine Ideen waren übrigens verworren und mystisch. Robert Boyle

*) *Essai sur la recherche de la cause, par laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids, quand on les calcine. à Bazas* 1630.

**) *Tractatus quinque medico-physici. Oxfort.* 1669 *et* 1674.

suchte zu gleicher Zeit zu beweisen, dass die vermehrte Schwere von fixirtem Feuer herrührte, welches sich mit dem verbrannten Körper verbunden hätte*). Um's Jahr 1700 fing Becher, ein deutscher Chemiker, an, die Erscheinung des Verbrennens von einer entweichenden flüchtigen Erde, oder einem Schwefel, herzuleiten. Er nannte sie *Terra secunda, inflammabilis, pinguis, sulphurea*, und nahm an, dass sie sich in allen brennbaren Körpern finde**). Sein Schüler Georg Ernst Stahl entwickelte noch mehr diese Idee, nannte diesen Stoff Phlogiston (Brennbares), und indem er das vermehrte Gewicht der verbrannten Körper übersah, welches der Hauptgegenstand der Untersuchungen der englischen Naturforscher gewesen war, erklärte er alle Körper als zusammengesetzt aus Phlogiston und einem eigenen unverbrennlichen Radikal. So z. B. bestand nach ihm Schwefel aus Phlogiston und Schwefelsäure, und Eisen aus Phlogiston mit Eisenoxyd. Die Erscheinung des Feuers besteht, nach dieser Theorie, im Entweichen des Phlogistons, worauf das unverbrennliche Radikal zurückbleibt. Die Reduction eines Metalloxyds durch ein anderes Metall, oder durch einen brennbaren Körper, geschieht durch das Uebergehen des Phlogistons vom reducirenden zum reducirten Körper. Daher kamen die Benennungen der ältern Chemiker: Phlogisticiren und Dephlogisticiren. Dieses bedeutete Oxydiren, und jenes Reduciren. Stahl sah übrigens das Phlogiston als eine Erde an, und glaubte, dass es Schwere hätte***). Durch diese Hypothese liessen sich jetzt die Erscheinungen bei der Verbrennung mit einiger Wahrscheinlichkeit erklären, und Stahl wurde der Schöpfer einer chemischen Theorie, die sich etwas über ein halbes Jahrhundert erhielt, und welche, bei ihrem Fall, in den besten Chemikern des Zeitalters eifrige Vertheidiger fand. Diese Theorie erlitt jedoch mehrere Einschränkungen, und man sah das Phlogiston zuletzt sogar als den Grundstoff des Feuers an. Einer der älteren Chemiker Schwedens, J. G. Wallerius, suchte diesen Satz zu ver-

*) *Boyle's Works. Vol. III. pag.* 40.

**) *Becher's Physica subterranea. Lips.* 1703.

***) *Stahl's Chymia rationalis*, oder gründliche Einleitung zur Chemie. Leipzig. 1720.

theidigen*). Macquer sah Phlogiston als mit der Materie des Lichts identisch an, weil Salpetersäure, Goldoxyd und Silberoxyd vom Sonnenlichte reducirt werden**). Sie erlitt ausserdem viele, selbst ungereimte Veränderungen, welche nicht verdienen angeführt zu werden. Während dass sich diese Theorie über ganz Europa verbreitete und der Chemie eine wissenschaftliche Richtung gab, gründete ein schottischer Chemiker, Joseph Black, neue Ansichten durch die tiefsinnigsten Forschungen über die Wärme. Er hatte schon im Anfange des Jahrs 1750 die Kohlensäure entdeckt und den Unterschied zwischen ätzenden und milden Alkalien (wie man zu jener Zeit die kohlensauren nannte) gezeigt. Seine Versuche hatten ihn ebenfalls auf die Forschung nach der Ursache der verschiedenen Aggregationsformen der Körper geführt. Er entwickelte dabei die Lehre vom Wärmestoff im freien und gebundenen Zustande, die ich schon angeführt habe, und welche fast gänzlich sein Werk ist. Schon im Jahre 1763 las Black seine merkwürdige Arbeit in einer Gesellschaft von Gelehrten vor, und seine Lehre wurde mit jedem Jahre durch seine und Watt's gemeinschaftliche Arbeiten vermehrt und bestätigt. Black's Versuche hatten gezeigt, wie ein Gas, welches condensirt wird, Wärme entwickelt, und er hatte also eine der Wahrheiten, welche zur nachherigen Erklärung der Verbrennung nöthig war, an den Tag gelegt. Sein stiller und bescheidener Charakter hielt ihn in einem beschränkteren Wirkungskreise. Seine Entdeckungen wurden meistens in seinen Vorlesungen und im Umgange mit den Gelehrten, die ihn besuchten, mitgetheilt, und also sehr spät allgemein bekannt. Dieses geschah meistens dadurch, dass die Zuhörer seine Vorlesungen nachschrieben, und Abschriften dieser Hefte in den meisten Ländern sehr theuer verkauft wurden. Dieser Umstand führte viele sonst sehr verdiente Gelehrte in Versuchung, sich aus diesen Handschriften Black's Entdeckungen zuzueignen, was auch

*) *De materiali differentia luminis et ignis. in Disp. Acad. Fasc.* 1. *N. VIII. Holmiae et Lipsiae* 1780.

**) Maquer's chem. Wörterbuch, 1. Aufl. 2. Th. S. 354 und 3. Th. S. 77. u. f.

einige Zeit hindurch gelang *). Der Engländer Crawford hatte eine Menge sehr interessanter Versuche angestellt über die verschiedene specifische Wärme der Körper, und er glaubte durch diese Versuche ausgemittelt zu haben, dass die Verbrennung in einer Verbindung des Phlogistons mit der Luft bestehe, wobei die eigenthümliche Wärme der letztern vermindert werden sollte. Sie musste dann eine grössere oder geringere Menge Wärme freimachen, je nachdem der brennende Körper mehr oder weniger Phlogiston mitzutheilen hatte **). Schon im Jahre 1774 hatte Bayen, ein französischer Chemiker, die Bemerkung gemacht, dass Stahl's Lehre nicht auf das Quecksilber angewandt werden könne, dessen Kalk ohne Zusatz von Phlogiston reducirt werde, und dass die Verkalkung des Quecksilbers nicht von einem Verlust an Phlogiston, sondern von seiner Verbindung mit der Luft herrühre, deren Gewicht, zu dem des Quecksilbers gelegt, die Gewichtsvermehrung verursache, welche das Metall während der Verkalkung erhielt ***). Bayen's Versuche lenkten die Aufmerksamkeit Lavoisier's auf diesen Gegenstand, und schon in demselben Jahre stellte dieser seine ersten Versuche an, um die Einsaugung der Luft während der Verkalkung zu beweisen. Er liess Zinn in einem grossen und luftdicht verschlossenen gläsernen Kolben schmelzen, dessen Gewicht, so wie das des Zinns, er vorher genau bestimmt hatte. Nachdem das Zinn nach drei Stunden sich mit einer dicken Haut von Zinnasche überzogen hatte, liess er den Apparat abkühlen und wog ihn. Er hatte ganz das nämliche Gewicht wie vorher; aber als er geöffnet wurde, drang die Luft hinein und der Kolben wurde dadurch 10 Gran schwerer als vorher. Ungefähr um dieselbe Zeit hatten Priestley in England und Scheele in Schweden das Sauerstoffgas entdeckt. Scheele zeigte in einer Reihe von vortrefflichen Versuchen die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, und erwies die Verschiedenheit des Stickstoffgases, des Sauerstoffgases und

*) Dr. Joseph Black's Vorlesungen über die Grundlehren der Chemie, herausgegeben von Dr. Joh. Robison. Uebersetzt von L. v. Crell. Hamburg 1804.

**) *Adair Crawford's Experiments and Observations on animal heat etc. London* 1788.

***) *Rozier's Journal de Physique.* 1774. *p.* 288. 295.

des kohlensauren Gases. Er nannte das erste *Aër mephiticus*, das zweite *Aër vitalis* und das letzte *Acidum aëreum.* Im Jahre 1777 gab er in Leipzig in deutscher Sprache seine vortreffliche Abhandlung vom Feuer und der Luft heraus, worin seine Versuche sämmtlich beschrieben waren. Er wagte darin auch eine Theorie von der Verbrennung aufzustellen. Er hatte durch Versuche gezeigt, dass Phosphor, welcher in Sauerstoffgas verbrennt, dieses Gas vollkommen aufnimmt, so dass das Gefäss, worin die Verbrennung geschah, luftleer geworden war, und, unter Wasser geöffnet, sich damit anfüllte. Da also das Gas verschwunden war, so glaubte Scheele, dass es sich mit Phlogiston verbunden hätte und in der Form von Licht und Wärme entwichen wäre, und er nahm an, dass die Erscheinung des Feuers eine Verbindung von Phlogiston mit Sauerstoffgas wäre, welches mit mehr Phlogiston Licht gäbe, und mit weniger Wärme erzeugte. Aber bei allen diesen Versuchen hatte Scheele den verbrannten Körper zu wiegen vernachlässigt. Wäre das nicht der Fall gewesen, so wäre Scheele gewiss der Urheber der Oxydationstheorie geworden. In demselben Jahre bewies Lavoisier, dass die Verbrennung in einem Einsaugen von Sauerstoffgas bestehe, und dass der Körper nach der Verbrennung so viel mehr wiege, als das verzehrte Sauerstoffgas an Gewicht betrug *). Im folgenden Jahre zeigte er, dass der Sauerstoff ein Bestandtheil aller Säuren sei, wesswegen er ihn Oxygène (d. h. Säureerzeuger) nannte. Danach veränderte er nun die Benennung: Feuerluft, Lebensluft in Gas Oxygène (Sauerstoffgas). Lavoisier's weit umfassender Geist gab der Chemie eine ganz neue Wendung. 1789 gab er seinen *Traité élémentaire de Chimie* heraus, worin die neue Lehre in ihrem ganzen vortrefflichen Zusammenhange dargestellt wurde. Einer der Umstände, wesswegen die Oxydationstheorie Gegner fand, war die Ungewissheit, woher das Licht bei der Verbrennung komme. Einige schlugen einen Mittelweg ein, und, indem sie die Oxydationstheorie annahmen, betrachteten sie den Lichtstoff als einen Bestandtheil der brennbaren Körper, und gaben ihm den

*) *Mémoire sur la Combustion en général, par A. L. Lavoisier*, in den *Mém. de l'acad. de sciences de Paris* 1777. *p.* 592. *u. f.*

Namen Brennbares, welches bei der Verbrennung sich mit dem Wärmestoffe des Sauerstoffgases verbinde und als Feuer entweiche. Einige, die gar nicht die Oxydation annehmen wollten, erklärten, dass das Phlogiston eine negative Schwere habe, d. h. sich vom Mittelpunkt der Erde zu entfernen strebe, wodurch es die Körper leichter mache, mit welchen es sich verbindet und sie mit ihrer ursprünglichen Schwere zurücklässt, wenn es wieder fortgeht. Wie man diese Erscheinungen nach den elektro-chemischen Ansichten erklärt, werde ich später auseinandersetzen.

Metalle und Schwefel.

Die Metalle verbinden sich leicht mit dem Schwefel. Der Vorgang bei dieser Vereinigung hat mit dem der Oxydation grosse Aehnlichkeit. Die Verbindungen des Schwefels mit den elektropositiven Metallen werden Schwefelmetalle oder Schwefelbasen genannt; die Verbindungen mit den elektronegativen Metallen dagegen, wenn sie in ihrer Zusammensetzung einer Säure des Metalls entsprechen, oder überhaupt sich mit Schwefelbasen verbinden können, nennt man Sulfide, wie schon beim Schwefel erwähnt wurde. Aehnlich den Metalloxyden, besitzen auch die Schwefelmetalle nicht mehr die ursprünglichen charakteristischen Eigenschaften des unverbundenen Metalles; sie unterscheiden sich aber von den oxydirten durch ihr Vermögen, die Elektricität zu leiten.

Die Schwefelmetalle zerfallen nach ihren äusseren Charakteren in zwei Gattungen, von welchen die eine undurchsichtig ist und einen bestimmt metallischen Glanz hat, wodurch die metallische Natur sogleich in die Augen fällt, wie z. B. Schwefeleisen, Schwefelblei, die andere dagegen den Metallglanz nicht hat, und dabei mehr oder weniger durchscheinend ist, wie z. B. Schwefelzink und Schwefelquecksilber. Es geschieht bisweilen, dass ein Metall auf einer Schwefelungsstufe zu der ersteren dieser Gattungen gehört, und auf einer andern zu der letztern, z. B. Schwefelzinn im Minimum und im Maximum. Man hat in der Mineralogie vorgeschlagen, die erste Klasse Kiese und die zweite Blenden zu nennen, weil das metallglänzende natürliche Schwefeleisen gewöhnlich Kies oder Schwefelkies genannt wird, hin-

gegen das durchsichtige Schwefelzink den Namen Blende erhalten hat. Diese Eintheilung ist aber nicht allgemein angenommen worden.

Die Metalle verbinden sich mit dem Schwefel gewöhnlich unter Feuererscheinung. Wird ein gepulvertes Metall mit Schwefel vermischt und das Gemenge zu einer gewissen Temperatur erhitzt, so wird es im Augenblicke der Verbindung rothglühend. Schüttet man z. B. 3 Theile Kupferfeile, mit einem Theil gestossenem Schwefel vermischt, in eine unten zugeschmolzene gläserne Röhre oder in einen kleinen gläsernen Kolben, welcher über der Flamme eines Lichts erhitzt wird, so schmilzt der Schwefel zuerst, und in einigen Minuten geräth die Masse in Glühung. Erhitzt man Schwefel in einem gläsernen Kolben über der Flamme einer Weingeistlampe, bis dass der Kolben von einem gelben Gase (d. h. von Schwefelgas) angefüllt erscheint, und führt man nun einige sehr dünn ausgewalzte Kupferblätter hinein, so entzünden sich diese und brennen mit vielem Glanz. Der gasförmige Schwefel wird dabei eingesogen und das Produkt des Verbrennens ist Schwefelkupfer. Mit gleicher Erscheinung von Feuer brennen einige Metalle bei einer höheren Temperatur in Schwefelwasserstoffgas, es bildet sich Schwefelmetall, und reines Wasserstoffgas bleibt zurück. Besonders gelingt dieses mit dem Kalium. Verschiedene Metalle, welche zum Schwefel eine geringe Verwandtschaft haben, wie z. B. Platin, Palladium, Rhodium, zeigen keine Feuererscheinung, so lange das Gemenge mit der Luft in Berührung steht, aber im luftleeren Raum erhitzt, gerathen sie, nach Edmund Davy, in dem Augenblicke der Verbindung in lebhaftes Glühen.

Die meisten Metalle lassen sich mit dem Schwefel direct verbinden; mit einigen aber lässt es sich nicht bewerkstelligen, z. B. mit Zink und Gold. Man kann die meisten Schwefelmetalle auch so darstellen, dass man das oxydirte Metall mit einer hinlänglichen Menge Schwefel vermischt und in einer Retorte erhitzt. Es entsteht schweflige Säure, die in Gasform entweicht und das Schwefelmetall bleibt zurück. Bei den Alkalien und den alkalischen Erden oxydirt sich der Schwefel zu Schwefelsäure, und man erhält ein Gemenge von Schwefelmetall mit einem schwefelsauren Salz. Mit eini-

gen Metallen, z. B. Mangan, Kobalt, Nickel, erhält man bestimmte Verbindungen von Metalloxyd mit Schwefelmetall. Die am schwierigsten sich mit Schwefel verbindenden Metalle kann man mit Leichtigkeit damit verbinden, wenn man ihre Oxyde mit kohlensaurem Kali oder Natron und Schwefel vermischt und das Gemenge in einem Porzellantiegel gelinde erhitzt, bis sich der Schwefel mit der Masse verbunden hat, welche ohne alles Kochen schmilzt. Man bedeckt dann den Tiegel mit seinem Deckel, und erhitzt ihn allmählig ½ Stunde lang bis zum vollen Rothglühen, worauf man die Masse erkalten lässt und mit Wasser auszieht, welches das Schwefelmetall meist in Gestalt eines glänzenden, krystallinischen Pulvers ungelöst zurücklässt. Der Verlauf dieser Operation ist, dass sich das Radikal des Alkali's in ein leicht schmelzbares Schwefelmetall verwandelt, das mit Schwefel übersättigt ist, welchen Schwefel es aber in strenger Glühhitze nicht fahren lässt. Wird das Oxyd in diesem Schwefelmetall erhitzt, so wird ein Theil des letzteren auf Kosten des Oxyds zu schwefelsaurem Alkali oxydirt, während sich das Metall des Oxyds mit einem Theile des Ueberschusses an Schwefel in dem alkalischen Schwefelmetalle verbindet. Auf diese Weise gelingt es, Chrom, Cerium, Uran u. a. mit Schwefel zu verbinden, welche sich nicht mit demselben vereinigen lassen, wenn ihre Oxyde mit Schwefel allein erhitzt werden. Die meisten elektronegativen Schwefelmetalle werden von dem alkalischen Schwefelmetall, und mit diesem auch in Wasser aufgelöst, wesshalb sich diese Methode nicht zur Hervorbringung derselben in isolirtem Zustande eignet. — Noch eine andere Art, Metalloxyde zu Schwefelmetallen zu reduciren, ist, dass man jene in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff erhitzt. (Siehe weiter unten die Darstellung von Schwefeltantal.) Auch kann man mit Kohle ein schwefelsaures Metallsalz reduciren; aber diess gelingt nicht mit den Salzen der schwächeren Basen.

Auf nassem Wege erhält man Schwefelmetalle, wenn man Metallauflösungen mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelalkali fällt, und es ist leicht, auf diese Art Schwefelungsstufen zu erhalten, die auf dem trockenen Wege gar nicht dargestellt werden können. Denn eben so wie die Metalle sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen ver-

binden, so giebt es auch mehrere Schwefelungsstufen, und die Metalle folgen dabei denselben Gesetzen, und gewöhnlich denselben Multipeln und denselben Verhältnissen, wie bei der Oxydation. Gewöhnlich kann man auf dem nassen Wege eben so viele Schwefelungsstufen eines Metalls hervorbringen, als es Oxyde hat, indem man diese Oxyde mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt; der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser, und der Schwefel verbindet sich mit dem Metall. Mit den verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums kann man bei mehreren Metallen noch höhere Schwefelungsstufen hervorbringen, wie ich diess bei dem Schwefelkalium zeigen werde. Gewöhnlich hat jedes Metall nur eine einzige Schwefelungsstufe, die in Destillirgefässen das Glühen aushält, ohne Schwefel zu verlieren, und diese entspricht dann bei den elektropositiven Metallen der Oxydationsstufe, welche die stärkste Base ist. Wird dieses Schwefelmetall mit Sauerstoff verbunden, bis dass es damit so weit gesättigt ist, dass der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird, so entsteht dadurch ein neutrales schwefelsaures Salz. Wenn dieses Schwefelmetall zu denen gehört, welche das Wasser zerlegen können, und man es mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure behandelt, so wird Schwefelwasserstoffgas entbunden, ohne dass weder Schwefel noch Wasserstoffgas in Ueberschuss dabei zum Vorschein kommt. Mit den höheren Schwefelungsstufen tritt dieser Fall nicht ein, denn entweder wird Schwefel abgeschieden, oder sie werden von der Säure nicht angegriffen. In jedem Schwefelmetall ist das Metall mit doppelt so viel Schwefel verbunden, als es Sauerstoff in der entsprechenden Oxydationsstufe aufnimmt. Dadurch kann man von der Zusammensetzung des Schwefelmetalls die des Oxyds berechnen, und umgekehrt. Zuweilen lässt sich ein Schwefelmetall mit dem reinen Metalle in allen Verhältnissen zusammenschmelzen; dieses ist aber ein seltener Fall.

Was ich von den Verbindungen der Oxyde unter sich gesagt habe, gilt auch für die Schwefelverbindungen. Die elektropositiven Schwefelmetalle, die Schwefelbasen, verbinden sich mit den elektronegativen, den Sulfiden, zu eignen Salzen, die wir Schwefelsalze nennen und die ich

unter den Salzen beschreiben werde. Allein auch die Schwefelbasen treten unter einander auf mancherlei Weise in Verbindung; nur wenige dieser letzteren sind näher untersucht worden.

Ein Schwefelmetall kann auf dieselbe Art wie ein Oxyd reducirt werden, wenn man es in Berührung mit einem anderen Metall erhitzt, welches zum Schwefel grössere Verwandtschaft hat. Mehrere Schwefelmetalle lassen sich durch Wasserstoffgas reduciren, wenn man dabei verfährt, wie ich bei der Reduction der Oxyde angeführt habe. Es bildet sich Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht, und das Metall bleibt rein zurück. Diese Art von Reduction ist jedoch bei Weitem nicht auf so viele Schwefelmetalle anwendbar, als sie mit Oxyden gelingt. Nach den Versuchen von H. Rose werden z. B. Schwefelantimon, Schwefelsilber und Schwefelwismuth leicht reducirt; aber Schwefelkupfer lässt sich schon nicht mehr durch Wasserstoffgas zersetzen, und folglich keine einzige Schwefelverbindung der übrigen Metalle, die grössere Verwandtschaft als das Kupfer haben. Die gewöhnliche Methode, die Schwefelmetalle zu reduciren, ist jedoch, das Schwefelmetall erst in Oxyd zu verwandeln, und dann das Oxyd zu reduciren, weil diess weit leichter vor sich geht. Die Operation, wodurch ein Schwefelmetall in Metalloxyd umgewandelt wird, nennt man Abschwefeln oder Rösten. Das gepulverte Schwefelmetall wird unter häufigem Umrühren in der Luft gelinde geglüht. Man muss sich wohl hüten, dass es nicht schmilzt, und wenn dieses geschehen sollte, muss das Geschmolzene herausgenommen und wiederum gepulvert werden. Die grösste Menge des Schwefels entweicht dann als schwefligsaures Gas, und das Metall bleibt im Maximum oxydirt zurück. Man sollte nicht erwarten, dass das Metall bei der Gegenwart des Schwefels die höchste Oxydationsstufe erreichen sollte; wir werden aber weiter unten sehen, dass gerade dieses der Fall ist, wenn zusammengesetzte brennbare Körper dem Feuer ausgesetzt werden. Ein Theil des Schwefels wird gewöhnlich beim Rösten in Säure verwandelt und vom Oxyd zurückgehalten, welche aber von den schwächeren basischen Oxyden durch vermehrte Hitze verjagt werden kann. Nach Berthier's Versuchen giebt es ausserdem für die Schwefelmetalle eine

ganz eigne Reductionsmethode, die auch im Grossen anwendbar ist. Sie besteht darin, dass man das Schwefelmetall mit Alkali oder einer alkalischen Erde zusammenschmilzt. Der Schwefel wirkt dabei auf die Sauerstoffbase auf die Weise, dass schwefelsaures Alkali und eine Doppelverbindung vom Schwefelmetall mit Schwefelalkali entsteht, die mit dem überschüssig zugesetzten Alkali zusammenschmilzt. Zugleich wird dabei ein bedeutender Antheil des Metalles aus dem Schwefelmetalle reducirt erhalten. Wird nachher die geschmolzene Schwefelverbindung für sich gelinde geröstet, so oxydirt sich vorzugsweise der Schwefel des Schwefelmetalls zu Schwefelsäure, um das überschüssige Alkali zu sättigen, und dabei wird der Rest vom Metalle reducirt. Bei den mit schwächeren Verwandtschaften begabten Metallen kann das Alkali im kohlensauren Zustande angewandt werden; bei Metallen mit stärkeren Verwandtschaften dagegen, wie z. B. Zink, hat man kohlensäurefreies Alkali oder kohlensaures, gemengt mit Kohlenpulver, zuzusetzen. Zuweilen lässt sich durch Zusatz einer gewissen geringen Menge von Eisen zu der ersten Schmelzung der ganze Metallgehalt ausfällen. Auch kann man durch einen genau abgepassten Zusatz von Salpeter zu einem Schwefelmetalle im Schmelzen den Schwefel allein oxydiren und so das Metall reducirt erhalten.

Ein Schwefelmetall kann sich zuweilen mit dem Oxyd des nämlichen Metalls verbinden. Man kannte schon lange eine solche Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Arfwedson hat aber neuerlich mehrere derselben entdeckt und gezeigt, dass diese Verbindungen am leichtesten entstehen, wenn man schwefelsaure Metallsalze in einer Röhre glüht, durch welche man Wasserstoffgas streichen lässt. Es werden Wasser und schweflige Säure entbunden, und in der neuen Verbindung befindet sich das Metall zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel gleich vertheilt. Arfwedson nennt diese Verbindungen Oxysulphureta, Oxysulfüre. Solche Verbindungen hat Arfwedson bei dem Mangan, dem Zink und dem Kobalt entdeckt. Vermuthlich lassen sie sich bei den meisten Metallen darstellen, obgleich die Darstellungsmethoden sehr verschieden und von einander abweichend sein können.

Metalle und Salzbilder.

Die Metalle verbinden sich mit den Salzbildern und daraus entstehen eigene Verbindungen, die **Haloïdsalze**, die ich unter den Salzen beschreiben werde. Diese Verbindungen werden am leichtesten dadurch erhalten, dass man die Oxyde der Metalle mit den Wasserstoffsäuren der Salzbilder zusammenbringt. Auch entstehen viele, wenn man Metalloxyd-Salze durch alkalische Haloïdsalze zersetzt.

Metalle und Phosphor.

Die Metalle verbinden sich auch mit dem Phosphor und bilden damit die **Phosphormetalle**; es ist aber im Allgemeinen nicht so leicht, diese Verbindungen zu bewerkstelligen. Die Methoden, welche man dazu anwendet, sind folgende: *a*) Man lässt in einem passenden Apparat Phosphor auf das glühende oder geschmolzene Metall fallen, wobei ein Theil des Phosphors verbrennt, indem ein anderer Theil davon sich mit dem Metall verbindet. *b*) Glasige Phosphorsäure, oder auch saure phosphorsaure Kalkerde, wird mit dem zerkleinerten Metalle und mit Kohlenpulver gemengt, und das Gemenge in einem bedeckten Tiegel einer höheren Temperatur ausgesetzt. *c*) Man mischt das phosphorsaure Salz des Metalls, das man mit Phosphor verbinden will, mit Kohlenpulver, und erhitzt das Gemenge. In beiden Fällen erhält man auf dem Boden des Tiegels eine geschmolzene Masse von Phosphormetall. Auf dem nassen Wege können nur wenige Phosphormetalle erhalten werden, weil der Phosphor eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff als der Wasserstoff hat, und daher, wenn man eine Metallauflösung mit Phosphorwasserstoffgas niederschlägt, entweder nur Metall oder ein unbestimmtes Gemenge von diesem mit Phosphormetall niederfällt. Wir können den Phosphor nicht mit den Metallen nach den nämlichen Verhältnissen verbinden, welche für Sauerstoff und Schwefel stattfinden, sondern die Metalle nehmen den Phosphor in weit geringeren Verhältnissen auf. Wenige dieser Verbindungen sind mit Genauigkeit analysirt; die wir kennen, sind aber so zusammengesetzt, dass, wenn sie oxydirt werden, irgend ein basisches phosphorsaures Salz daraus entsteht. Daher kommt es, dass, wenn man ein neutrales phosphorsaures Metallsalz mit

Kohle zu Phosphormetall reducirt, ein bedeutender Theil des Phosphors sich verflüchtigt. Darauf gründet sich die Bereitung des Phosphors aus phosphorsaurem Blei und Kohlenpulver. Einige Metalle verbinden sich mit dem Phosphor unter Feuererscheinung. Das Kalium brennt lebhaft, wenn es in Phosphorwasserstoffgas erhitzt wird, und das Produkt dieser Verbrennung ist Phosphorkalium.

Metalle und Kohlenstoff.

Die mit Kohle verbundenen Metalle werden Kohlen-Metalle genannt. Die meisten Metalle nehmen bei der Reduction oder beim Zusammenschmelzen mit Kohle von derselben auf; aber die geringe Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu den brennbaren Körpern bewirkt, dass sie dabei nur sehr wenig davon aufnehmen. Dieser Kohlengehalt ist oft bei demselben Metall verschieden; er vermindert die Geschmeidigkeit des Metalls; zuweilen vernichtet er dieselbe sogar. Unter den Kohlenmetallen sind die Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff, welche Gusseisen und Stahl genannt werden, die merkwürdigsten. Man glaubte lange, dass der Kohlenstoff keine der Zusammensetzung der kohlensauren Salze proportionale Verbindungen eingehe. Spätere Untersuchungen aber haben gezeigt, dass solche Verbindungen wirklich stattfinden, obgleich man sie nicht auf directem Wege hervorbringen kann. Wenn z. B. die Verbindungen des Cyans (oder des Kohlenstickstoffs) mit den Metallen einer höheren Temperatur in Destillirgefässen ausgesetzt werden, so geht der Stickstoff als Gas fort und das Kohlenmetall bleibt als schwarzes Pulver zurück. Ausserdem geben die meisten Metallsalze, die eine vegetabilische Säure enthalten, durch trockene Destillation Kohlenmetalle, in welchen die Metalle in mehreren verschiedenen Verhältnissen mit der Kohle verbunden sind.

Metalle und Wasserstoff.

Die Verbindungen der elektropositiven Metalle mit Wasserstoff werden Wasserstoffmetalle (Hydrüre) genannt. Nur ein einziges der Art ist bekannt, das Wasserstoffkalium. Von Wasserstoff-Verbindungen der elektronegativen Metalle kennen wir dagegen vier, nämlich ein pulverförmiges Was-

serstoffarsenik und den gasförmigen Arsenikwasserstoff; die beiden anderen, nämlich das Tellur- und das Selen-Wasserstoffgas, gehören zu den Wasserstoffsäuren, und ihre systematische Benennung ist Wasserstofftellurid und Wasserstoffselenid.

Verbindungen der Metalle unter sich.

Die Verbindungen der Metalle unter sich sind von zweierlei Art: Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen und blosse Zusammenschmelzungen oder sogenannte Legirungen.

Jene scheinen zwischen den meisten Metallen stattzufinden, obgleich wir noch nicht immer Mittel gefunden haben, bei ihrer Bildung das von dem einen Metall überschüssig Zugesetzte abzuscheiden. Diejenigen Metalle, welche Säuren hervorbringen, haben eine grosse Neigung, sich mit den Metallen, welche Basen bilden, in bestimmten Verhältnissen zu verbinden, und dieses Streben zur Verbindung verhält sich gewöhnlich wie die Stärke der Säure und der Base, die von den verbundenen Metallen hervorgebracht werden können. Doch erleidet diese letztere Regel manche Ausnahme. Daher geben Selen, Arsenik, Antimon, Tellur etc. Verbindungen mit den übrigen Metallen, die den Schwefelmetallen und den Phosphormetallen ähnlich sind, und welche wir oft in der Natur hervorgebracht und selbst mit Schwefelmetallen verbunden antreffen. Diese Verbindungen werden dann Selenmetalle, Arsenikmetalle, Antimonmetalle etc. genannt, auf die Art, dass der Name des elektronegativen Metalls immer vorangesetzt wird. Die meisten dieser Verbindungen geschehen nach den nämlichen Gesetzen und nach den nämlichen Proportionen, die für den Sauerstoff und den Schwefel geltend sind; wenn sie daher oxydirt werden, so entstehen daraus neutrale selensaure, arseniksaure, antimonsaure etc. Salze. Nicht selten verbinden sich elektropositive Metalle unter einander, und können durch Krystallisation abgesondert werden. In diesem Falle findet man gewöhnlich, dass die beiden verbundenen Metalle, wenn sie oxydirt werden, die nämliche Menge Sauerstoff aufnehmen, oder auch, wenn die Metalle in der elektrischen Reihe weiter von einander entfernt stehen, nimmt das eine Metall doppelt so viel Sauerstoff als das an-

dere auf. — Bei allen diesen chemischen Verbindungen entsteht eine erhöhte Temperatur. Platin, in dünnen Blättchen mit Zinn zusammengeschmolzen, giebt eine ausserordentliche Hitze, welche die bei den meisten Oxydationen übertrifft. Wenn man auf einmal geschmolzenes Kupfer mit geschmolzenem Zink in dem Verhältniss, worin sie Messing ausmachen, zusammenmischt, so erhitzen sie sich so stark, dass ein Theil der Mischung umhergeschleudert wird. Um so viel wie möglich die Verbindungen der Metalle nach bestimmten Verhältnissen rein zu erhalten, bedienen mir uns entweder der Krystallisationsfähigkeit der Verbindung, oder in einigen Fällen der grösseren Flüchtigkeit oder Schmelzbarkeit des einen Bestandtheils, welchen man dann im Ueberschuss zusetzt. Die Natur stellt im Mineralreich einige dieser Verbindungen dar, z. B. von Silber und Quecksilber, von Silber und Gold, von Tellur mit Gold, Silber und Blei u. m.

Bei dem blossen Zusammenschmelzen der Metalle, werden sie ungefähr wie Alkohol und Wasser, oder wie Wachs und Talg vermengt, und erstarren nachher zusammen. Rudberg schmolz Zinn und Blei in mehreren Verhältnissen zusammen, und beobachtete, indem er in das schmelzende Gemisch ein Thermometer einsenkte, die Schnelligkeit, womit das Gemisch erkaltete. Es ergab sich, dass, nachdem das Thermometer ein Stück gesunken war, es alsdann eine gewisse Zeit lang stationär blieb, wiewohl das Metall nicht sichtlich zu erstarren angefangen hatte. Darauf fing es wieder an zu sinken, und wurde dann zum zweiten Mal stationär, als die ganze Masse erstarrte. Dieses Verhalten zeigt, dass zwischen den Metallen bestimmte Verbindungen stattfinden; denn der erste stationäre Punkt entstand dadurch, dass eine weniger leicht schmelzbare Verbindung zwischen den Metallen sich ausschied und seine gebundene Wärme in dem noch flüssigen Theil in Freiheit setzte. Die Verbindung, die zuletzt erstarrte, bestand wieder aus einer anderen bestimmten Verbindung. In welchem Verhältniss auch Zinn und Blei zusammengeschmolzen werden, so bleibt doch, wie Rudberg fand, die leichter schmelzbare Verbindung immer dieselbe; sie erstarrt unveränderlich bei $+ 187^0$ und besteht aus 1 Atom Blei und 3 Atomen Zinn. Dagegen variirt aber, nach ungleichen Mischungs-Verhältnissen, sowohl die Zusammensetzung

setzung der zuerst sich ausscheidenden Verbindung, als die Temperatur, wobei das Thermometer zum ersten Mal stationär wird. Ein ganz analoges Verhältniss fand Rudberg zwischen Zink und Zinn, Wismuth und Zinn, Blei und Wismuth, aber mit anderen Erstarrungspunkten, jedoch stets so, dass, in welcher Proportion die Metalle auch gemischt wurden, stets eine und dieselbe leichter schmelzbare Verbindung zuletzt erstarrte. Hieraus geht also hervor, dass, wenn die Metalle zusammengeschmolzen werden und zusammen erstarren, eine oder mehrere Verbindungen in bestimmten Verhältnissen entstehen, von denen die eine die schwerschmelzbarste und die andere die leichtschmelzbarste ist, welche von den beiden Metallen gebildet werden können. L. F. und A. F. Svanberg, welche Rudberg's Versuche fortsetzten und auf drei Metalle ausdehnten, nämlich Zink, Zinn und Blei, fanden ganz dasselbe Verhalten bei den drei Metallen. In welchem Verhältniss sie auch gemischt wurden, so war der letzte Erstarrungspunkt stets derselbe, nämlich + 168°, und gehörte einer Verbindung von 1 Atom Zink, 2 At. Blei und 9 At. Zinn an, welche man zusammengesetzt betrachten kann aus 1 At. Zinkzinn (in welchem 1 At. Zink verbunden ist mit 3 At. Zinn) und 2 At. Bleizinn (in welchem jedes Atom Blei ebenfalls mit 3 At. Zinn verbunden ist). Diese Verbindung kann, wenn Zn Zink, Pb Blei und Sn Zinn bedeutet, mit $Zn\,Sn^3 + 2\,Pb\,Sn^3$ ausgedrückt werden, und ist ähnlich einem Salz, worin das Zinn einen Basenbilder (Amphigenstoff), das Zink das Radikal der Base, und das Blei das Radikal der Säure vorstellt. Das Angeführte zeigt genügend, dass sich die Metalle unter einander nach denselben Gesetzen und Verhältnissen vereinigen, welche ihre Verbindungen mit den Metalloïden bestimmen.

Wenn die zusammengeschmolzenen Metalle bei einer sehr verschiedenen Temperatur fest werden, so kann man das leichtflüssigere, nach dem Erstarren des schwerer schmelzbaren Metalles, abfliessen lassen; diese Operation wird zuweilen im Grossen zur Scheidung von gemischten Metallen angewandt, und wird Saigern oder Saigerung genannt.

Bei der Vereinigung der Metalle unter einander findet, gleich wie bei der der meisten anderen Körper, zuweilen eine Volumen-Verminderung statt, so dass das specifische

Gewicht der Verbindung grösser ist, als das der verbundenen Metalle, und zuweilen eine Ausdehnung, so dass das specifische Gewicht der Verbindung geringer wird, ohne dass es hierfür ein Gesetz giebt, und ohne dass sich mit Sicherheit sagen lässt, dass der Verwandtschaftsgrad zwischen den verbundenen Körpern ihre kleinsten Theilchen um so mehr einander nähere, je grösser er ist. Davon rühren die vielen scheinbaren Anomalien her, die man in dem eigenthümlichen Gewicht der Metallmischungen gefunden hat. Gellert und Kraft haben eine grosse Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand angestellt. Sie fanden, dass folgende Metalle sich beim Zusammenschmelzen verdichten: Gold mit Silber, Blei, Wismuth und Zink; Silber mit Kupfer, Blei, Zinn, Wismuth, Zink und Antimon; Kupfer mit Zinn, Zink und Antimon; Blei mit Zink, Wismuth und Antimon; Quecksilber mit Zinn und Blei; Wismuth mit Antimon. Dagegen fanden sie, dass bei folgenden Mischungen das Volumen durch's Zusammenschmelzen vergrössert worden war: Gold mit Kupfer, Eisen und Zinn; Platin mit Kupfer; Eisen mit Antimon, Wismuth und Zink; Kupfer mit Blei; Zinn mit Zink, Blei und Antimon; Zink mit Antimon; Quecksilber mit Wismuth; Kupfer und Wismuth behalten beim Zusammenschmelzen ihre Dichtigkeit unverändert.

Die Metallmischungen nehmen gewöhnlich an Zähigkeit zu, und übertreffen darin die einzelnen Metalle, woraus sie bestehen. So z. B. ist eine Mischung von 12 Theilen Blei mit einem Theile Zink doppelt so zähe als Zink. Sie sind auch beinahe ohne Ausnahme leichtflüssiger, und werden daher zum Löthen angewandt. Die zu diesem Endzweck bereiteten Metallmischungen werden Loth genannt. Gold wird z. B. mit einer Mischung von Gold und etwas Silber oder Kupfer gelöthet; Silber mit einer von Silber und Kupfer oder Messing; Kupfer mit Messing u. s. w.

Die Metallmischungen oxydiren sich leichter als die reinen Metalle, und oft bis zum Maximum. Die Ursache dazu muss dann in der vermehrten Verwandtschaft zum Sauerstoff gesucht werden, welche durch das Bestreben des einen Oxyds, sich mit dem andern zu verbinden, entsteht. Eine bis zum Glühen erhitzte Mischung von Zinn und Blei entzündet sich und fährt nachher fort, von selbst zu brennen, ungefähr wie

ein schlechter Torf. Ein Amalgam von Kalium und Quecksilber giebt unter gewissen Umständen Kali und rothes Quecksilberoxyd.

Die Methoden, die Metalllegirungen zu zerlegen und die Metalle daraus zu trennen, sind vielfältig. Ich werde bei jedem Metalle, so wie bei der allgemeinen Beschreibung der chemischen Analyse, die Trennungsmethoden angeben.

Vorkommen der Metalle in der Natur, ihre Gewinnung aus ihren Erzen und Prüfung der Erze auf ihren Metallgehalt.

Die Metalle kommen unter der Oberfläche der Erde in Gebirgen, seltner in Erdlagern oder im Sande der Flüsse oder am Boden der Seen, vor. Wenn ein Metall in reiner metallischer Form vorkommt, wird es gediegen genannt. Dieses Vorkommen ist jedoch selten, gewöhnlich sind die Metalle durch Sauerstoff, Schwefel oder Arsenik, wie man sagt, vererzt. Zuweilen kommen sie als Salze vor. Die metallhaltigen Mineralien werden Erze genannt. Sie liegen entweder in eigenen Lagern oder in Gängen in den Gebirgen, besonders von den älteren Formationen, wo sie von der Hauptmasse des eigentlichen Felsens abgesondert und mit beinahe allen möglichen Mineralien vermengt sind. Das in dem Erzgange herrschende Mineral wird Gangart (Matrix) des Erzes genannt. Die Menge des Erzes ist darin auf verschiedenen Punkten verschieden. Wenn die Erze auf Gängen vorkommen, so ist ihre Menge noch abwechselnder als in den Lagern, und es zeigen sich dabei sehr sonderbare Umstände, deren Erwähnung aber hier nicht an ihrer Stelle wäre.

Die Metalle werden aus den Erzen durch verschiedene Prozesse rein und in metallischer Form erhalten. Im Allgemeinen besteht das Verfahren in Folgendem: Wenn das Erz nicht rein vorkommt, muss die Matrix abgeschieden werden, um das Ausschmelzen des Metalls nicht unnöthigerweise zu erschweren. Das Erz wird zerschlagen und dann weiter gepulvert oder gepocht, was durch eigene Pochwerke verrichtet wird. Um die Erze der seltener vorkommenden Metalle von der Gangart zu scheiden, bedient man sich nachher des Schlämmens oder Waschens, indem man mit Wasser die Theile des leichtern Gesteins abspült, wobei das schwerere

Erz zurückbleibt. Einige Erze, welche Schwefel- oder Arsenikmetalle enthalten, die nicht bedeutend schwerer sind als die Gangart, und daher nicht ohne grossen Verlust gewaschen werden können, pflegt man mit Zusatz von leicht schmelzbaren Steinarten zu schmelzen, wobei die Bergart in Schlacke verwandelt wird, und sich vom geschmolzenen Schwefelmetalle abscheidet, welches letztere am Boden des Ofens unter der Schlacke sich ansammelt. Nachdem nun das Erz so viel wie möglich vom Gestein befreit worden ist, sucht man Schwefel und Arsenik dadurch abzuscheiden, dass man es lange röstet und am Ende der Operation eine sehr hohe Temperatur giebt. Der Schwefel und das Arsenik gehen dabei grösstentheils als schweflige und arsenige Säure fort, und das Metall bleibt oxydirt zurück. Man muss bei der Röstung eine allmählig verstärkte Hitze geben, damit das Erz nicht schmilzt, und bei einigen Erzen muss die Operation wiederholt werden. Die Röstung geschieht entweder in eigenen Oefen oder in Haufen, welche man auf einer Unterlage von Brennholz im Freien aufthürmt.

Das geröstete Erz wird in eigends dazu gebauten Oefen reducirt. In diesen wird es, mit sogenannten Flüssen oder Zuschlägen gemengt, schichtweise mit Kohlen aufgesetzt. Die Flüsse dienen dabei zur Beförderung der Schmelzbarkeit der noch anhängenden Antheile vom Gestein und zur Auflösung des oxydirten Eisens, welches alle Erze, zuweilen in grosser Menge, enthalten. Die Flüsse bilden dabei ein eigenes, undurchsichtiges, leichtflüssiges Glas, welches man *Schlacke* nennt. Die Hitze wird in diesen Oefen entweder durch Luftzüge oder durch Gebläse verstärkt. Das Metalloxyd wird nun von der Kohle reducirt, indem sich Kohlenoxydgas und kohlensaures Gas bilden, von welchen ersteres an der Mündung des Ofens mit einer grossen blaurothen Flamme brennt. Das reducirte Metall, welches sich am Boden des Ofens unter der Schlacke sammelt, ist selten rein, sondern enthält Beimischungen von anderen Metallen, selbst auch von Kohlenstoff, welchen es aus den Kohlen im Reductionsaugenblick aufgenommen hat. Es wird im Ofen vor Oxydirung geschützt, indem die geschmolzene Schlacke seine Oberfläche bedeckt. Der Ofen ist so eingerichtet, dass man Schlacke und Metall,

jedes für sich, auslassen kann, in dem Maasse, als sie sich ansammeln.

Die Reinigung des erhaltenen Metalls ist für jedes verschieden; ich werde sie bei jedem einzelnen Metalle abhandeln. Einige Metalle haben nicht alle hier angedeuteten Prozesse nöthig, andere verlangen darin Abänderungen.

Die Kunst, im Kleinen den Metallgehalt und die Verhältnisse eines Erzes bei seiner Bearbeitung im Grossen auszumitteln, wird Probirkunst genannt. Man theilt sie in Probiren auf trockenem und auf nassem Wege ein. Letztere, die eigentlich eine Art von chemischer Analyse eines Erzes ist, werde ich bei der chemischen Analyse beschreiben. Das Probiren auf trockenem Wege ist weniger genau, aber doch ein zum Endzweck hinlänglicher Prozess, wobei man im Kleinen die Operationen nachmacht, welche im Grossen mit dem Erze vorgenommen werden. Man nimmt die Probe hierzu nach den äusseren Merkmalen, so viel es möglich ist, von einem mittelhaltigen Erze, oder von mehreren Stellen desselben Haufens, und mischt es genau. Es wird darauf zerstossen, gewogen und das Gestein in einem passenden Gefäss abgeschlämmt. Das Erz wird nun getrocknet und wiederum gewogen; der Verlust ist abgeschlämmtes Gestein. Nun wird das Erz unter stetem Umrühren auf einer kleinen flachen Schale geröstet, was man gewöhnlich in einem Muffelofen vornimmt, um der Luft freien Zugang zu lassen, ohne dass Staub und Asche hineinfallen können. Anfangs bedeckt man die kleine Schale oder den Scherben, damit nichts durch Verknistern, bei der ersten Einwirkung der Hitze, verloren geht. Die Röstung wird so lange fortgesetzt, als noch eine Gewichtsveränderung dabei zu bemerken ist. Man bemerkt den Röstungsverlust, und mischt dann das geröstete Erz mit Kohlenpulver und einem Fluss, wonach es in einem Tiegel in der dazu erforderlichen Hitze reducirt wird. Als Fluss bedient man sich am liebsten eines kohlehaltigen Alkali's, welches man erhält, wenn 2 Theile roher Weinstein mit 1 Theil Salpeter gemischt und abgebrannt werden. Diese Masse wird schwarzer Fluss genannt, und gewöhnlich bei der Probe mit etwas Kochsalz versetzt, um ihn leichtflüssiger zu machen. Das Kali trägt hier zur Reduction hauptsächlich dadurch bei, dass ein Theil Kalium in Dampfgestalt sich entbindet und die Theile des Oxyds reducirt, die durch Mangel

an vollkommener Berührung mit der Kohle sonst unverändert geblieben wären. Ist die Probe gehörig gemacht, so steht der Fluss nach der Abkühlung mit ebener Oberfläche, und am Boden liegt ein einziges Metallkorn, welches vom Fluss gereinigt und gewogen wird. Es versteht sich, dass man zu diesen Proben eine gute und empfindliche Wage nöthig hat. Die dazu gebräuchlichen Gewichte sind in Centner, Pfund und Loth getheilt, wobei das Centnergewicht $\frac{1}{4}$ eines gewöhnlichen Loths gleich kommt. Eine Regel, die bei diesen Proben nie ausser Acht gelassen werden muss, ist, dasselbe Erz zwei Proben zu unterwerfen. Treffen sie zusammen, so sind sie richtig, widrigenfalls muss die Probe wiederholt werden, um zu finden, welche von beiden die richtigere ist.

Sind die Metalle einfach?

Es bleibt noch die Frage übrig: **sind die Metalle einfache Körper oder sind sie zusammengesetzt?** Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse erlaubt wohl nicht die bestimmte Beantwortung dieser Frage, und wir können darüber nur Vermuthungen aufstellen. Einer der Körper, welchen ich zu den Metallen rechne, das Ammonium, ist offenbar aus Stickstoff und Wasserstoff zusammengesetzt und seine Metallisirung, durch die Einwirkung der Elektricität, scheint anzudeuten, dass ein zusammengesetztes Metall keinen ungereimten Begriff in sich schliesst. Das Ammonium verhält sich als zusammengesetztes Metall zu den einfachen Metallen, wie sich Cyan als ein zusammengesetzter Salzbilder zu den einfachen, Chlor, Brom etc., verhält. Die Umstände, welche die Einfachheit der andern Metalle zweifelhaft machen, sind ihre vermeintliche Entstehung in der organischen Natur aus Materialien, worin sie, so viel wir bisher haben erfahren können, nicht enthalten sind.

Mehrere Naturforscher, wie **Schrader**, **Braconnot**, **Greiff**, haben Samen, z. B. von Kresse, in verschiedene Pulver, in Schwefelblumen, reine Kieselsäure, Bleioxyd, Bleischrot u. m. a., deren Zusammensetzung wir als richtig bekannt ansehen, gesäet. Die keimenden Samen wurden mit destillirtem Wasser begossen; die Pflanzen kamen fort, und als sie von Zeit zu Zeit abgeschnitten wurden, sammelte

man eine grössere Menge des Gewächses, welches getrocknet und zu Asche verbrannt wurde. Aus einer einzigen Drachme dieser Samen entstanden Gewächse, bei deren Verbrennung mehrere Drachmen Asche zurückblieben. Diese Asche enthielt die nämlichen alkalischen, erdigen und salzigen Bestandtheile, die man in der Asche derselben Pflanze findet, wenn sie auf dem freien Felde wächst; z. B. Kieselsäure, Thonerde, phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde, kohlensaure Talkerde, schwefelsaures und kohlensaures Kali, Eisenoxyd. Da diese sich weder in dem Pulver, welches der Pflanze als Boden diente, noch im Wasser, noch, so viel wir bisher wissen, in der Luft fanden, so bleibt uns kein anderer Ausweg übrig, ihre Anwesenheit in der Pflanze zu erklären, als dass sie, während des Vegetationsprozesses, aus den Stoffen, von welchen die Pflanze umgeben war, d. h. von der Luft, vom Wasser und von dem als Boden dienenden pulverförmigen Körper, herrühren. Da wir aber die Zusammensetzung dieser Stoffe zu kennen glauben, so scheint es, als sei man dadurch zur Vermuthung berechtigt, dass die in der Asche gefundenen verschiedenen Körper, d. h. Kali, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, aus gemeinschaftlichen Grundstoffen zusammengesetzt worden seien. Ich muss jedoch erinnern, dass wir eine solche Vermuthung nicht als eine bewiesene Wahrheit ansehen dürfen.

I. Abtheilung.

Elektropositive Metalle, deren Oxyde die Alkalien und Erden bilden.

Vor Abhandlung der einzelnen dieser metallischen Körper will ich einige allgemeine Begriffe über die sogenannten Alkalien und Erden mittheilen, wodurch das Studium derselben erleichtert wird.

Die meisten dieser Körper haben in einem so ausgezeichneten Grade die den Salzbasen eigenthümlichen Eigenschaften, dass wir sie als die Prototypen von dem betrachten können, was wir unter dem Worte basisch verstehen. Noch ehe ihre Zusammensetzung bekannt war, und so lange man sie für einfache Körper hielt, wurden sie von den Chemikern in drei Klassen eingetheilt, nämlich in Alkalien, in alkalische Erden, und in eigentliche Erden. Einige Chemiker verschmelzen die beiden ersteren unter dem gemeinschaftlichen Namen Alkali. Wir behalten indess diese Eintheilung bei.

a) *Alkalien* giebt es 4, nämlich Kali, Natron, Lithion und Ammoniak. Letzteres wird auch flüchtiges Alkali genannt, im Gegensatz mit den anderen, welche feuerfeste oder fixe heissen. Das Ammoniak ist ausserdem auf eine andere Art als die übrigen Alkalien zusammengesetzt, wie ich bei Beschreibung dieses Alkali's ausführlicher auseinandersetzen werde. Es hat in allen seinen Eigenschaften eine so ausgemachte Aehnlichkeit mit den Alkalien, dass es nur unter diesen aufgestellt werden kann. — Die Alkalien wurden vormals sehr oft Laugensalze genannt, weil Kali und Natron aus der Asche von Pflanzen erhalten werden, und die Auflösung von Asche in Wasser im gewöhnlichen Leben Lauge genannt wird.

b) *Alkalischer Erden* giebt es ebenfalls 4: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde. Sie unterscheiden sich von den Alkalien durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser in reinem Zustande, und durch die Unauflöslichkeit ihrer neutralen kohlensauren Salze.

c) *Eigentlicher Erden* giebt es 5, nämlich Thonerde, Beryllerde, Yttererde, Zirconerde und Thorerde. Ehemals rechnete man dazu auch die Kieselerde, welche wir schon unter dem Namen Kieselsäure kennen gelernt haben.

Die Alkalien und alkalischen Erden zeichnen sich durch verschiedene Charaktere einer höheren basischen Natur aus, welche den übrigen Salzbasen nicht zukommen. Diese sind:

1) Ein eigenthümlicher Geschmack, der sogenannte Laugengeschmack, welcher in mehr oder weniger hohem Grade von der Eigenschaft begleitet ist, thierische Materien, und selbst die lebende Haut aufzulösen und zu zerstören. Sie besitzen diese nur in reinem Zustande, und haben davon in diesem Zustande die Bezeichnung kaustisch (ätzend) erhalten. Diese Benennung wird sehr oft gebraucht, und man will mit derselben vorzüglich andeuten, dass das Alkali oder die Erde frei von aller Art Verbindung mit Säuren ist. Im Gegensatz von kaustischem Alkali sagte man ehemals mildes Alkali von den kohlensauren Salzen, welche zwar den Laugengeschmack, aber nicht die ätzende Eigenschaft haben. Die Abscheidung der Kohlensäure auf eine solche Art, dass das Alkali mit keiner andern Säure statt ihrer verbunden wird, nennt man Kausticiren.

Das Ammoniak hat einen eigenthümlichen Geruch. Die fixen Alkalien dagegen sind geruchlos bei gewöhnlicher Temperatur der Luft. Aber kochendheisse, concentrirte Auflösungen derselben, so wie die Dämpfe, welche sich entwickeln, wenn sich kaustische alkalische Erden mit Wasser erhitzen, haben einen schwachen, aber charakteristischen, und bei allen gleichen Geruch. Kommt irgend eine organische Materie hinzu, so wird dieser Geruch stärker und etwas verändert. Er ist dann derjenige, welchen man Laugengeruch nennt.

2) Die Eigenschaft, verschiedene blaue oder rothe Pflanzenfarben grün zu färben, z. B. den Farbestoff von Veilchen, von Rothkohl, von rothen Rosen u. a. m.; verschiedene rothe Farben in Blau umzuändern, wie das durch eine Säure geröthete Lackmus, Fernambuk; und endlich verschiedene gelbe Farben braun zu färben, wie Curcumä, Rhabarber, Brasilienholz. Bleioxyd und seine basischen Salze theilen mit ihnen diese Eigenschaft in geringem Grade.

Einige der Alkalien, die alkalischen Erden und die Thonerde bilden, in Verbindung mit Kieselsäure, und weniger häufig mit Kohlensäure oder Schwefelsäure, die Hauptmasse unseres Erdballes, so weit wir bis jetzt im Stande gewesen sind, die Beschaffenheit der festen äusseren Rinde desselben zu erforschen.

Da die Alkalien und Erden lange vor Entdeckung ihrer metallischen Radikale bekannt waren und Namen erhalten hatten, so leitete man die Namen der letzteren von den lateinischen Namen des Alkali's oder der Erde ab, welchen man die Endigung *ium* anhing. Einige Chemiker haben geglaubt, man müsse, um recht consequent zu sein, die alten Namen der Alkalien und Erden nach dem neuen Namen des Metalles auf die Art ändern, dass man statt Kali Kaliumoxyd, statt Kalkerde Calciumoxyd sagen solle; indess kann man dabei argwöhnen, dass hierbei weniger ein Bestreben nach strenger Consequenz zum Grunde liege, als vielmehr die Sucht, in Ermangelung anderer Mittel, durch neue Wörter Aufsehen zu erregen. Es wäre gewiss ebenfalls prinzipgemäss, Wasserstoffoxyd statt Wasser zu sagen; so weit indessen hat es keiner versucht, diese unnütze Consequenz zu treiben. Dass die Alkalien und Erden ihre Namen behalten, halte ich, noch ausserdem, dass sie wohl bekannt, kürzer und keiner Zweideutigkeit unterworfen sind, auch desshalb für ganz recht, weil sie, ihren Eigenschaften nach, von den Oxyden der übrigen Metalle bestimmt charakterisirte Körper bilden, und die meisten von ihnen bei der theoretischen und praktischen Abhandlung der Chemie eine grössere Rolle spielen, als die Metalle und Metalloxyde der andern Abtheilungen.

1. Kalium (*Potassium*).

Humphry Davy, dessen grosse Verdienste um die Fortschritte der Chemie ich mehr als einmal Gelegenheit hatte anzuführen, entdeckte zu Ende des Jahres 1807, dass, wenn mit etwas Wasser angefeuchtetes Kalihydrat auf ein Platinblech gelegt wird, welches in leitender Verbindung mit dem positiven Pol einer wenigstens 150paarigen, kräftigen elektrischen Säule, mit Platten von 4 bis 5 Zoll Durchmesser, steht, und vom negativen Pol ein Platindrath auf das

Kali geführt wird, man um die Spitze dieses Drathes eine Menge kleiner, Quecksilber ähnlicher Metallkugeln sich bilden sieht, welche sich mitunter entzünden und verbrennen. Diese kleinen Kugeln sind das metallische Radikal des Kali's, das Kalium.

Leichter und in grösserer Menge wird es auch mit ganz gewöhnlichen elektrischen Säulen erhalten, wenn man Quecksilber als negativen Leiter anwendet, und dasselbe mit einer sehr concentrirten Lauge von kaustischem Kali übergiesst, worin sich noch einige Stücke ungelöstes Kali befinden. Die chemische Verwandtschaft des Kaliums zum Quecksilber wirkt hierbei so kräftig, dass das erstere abgeschieden wird, selbst bei Säulen von 20 Plattenpaaren, von $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser. Das Quecksilber wird allmählig schwerflüssiger, und man entdeckt kleine, sich bildende Metall-Krystalle, wie es scheint, von cubischer Gestalt, welche eine chemische Verbindung von Quecksilber mit Kalium sind. Der positive Leiter muss das Gold oder Platin sein, um vom Alkali nicht aufgelöst zu werden. Diese Methode hat jedoch den Uebelstand, dass das Radikal des Kali's nicht rein erhalten, sondern mit Quecksilber verbunden wird, welche Verbindung wir Amalgam nennen, und welche, selbst wenn sie fest ist, nur eine sehr geringe Menge Kalium enthält.

Grössere Mengen Kalium erhält man, ohne Einwirkung von Elektricität, wenn Kalihydrat in starker Weissglühhitze mit Eisen zusammengeschmolzen wird. Diese Methode ist von Gay-Lussac und Thénard aufgefunden worden.

Thénard beschreibt diese Operation folgendermaassen: Man nimmt ein Flintenrohr, welches inwendig rein gescheuert, und dann wohl getrocknet wird. Hierauf wird es zuerst bei C′ (Taf. III. Fig. 11.), und dann bei B′ zum Glühen erhitzt, um es auf die Art krümmen zu können, wie die Figur zeigt*). Hierauf überzieht man dasselbe aussen von B″ bis C″ mit einem Lutum aus 5 Theilen Sand und 1 Theil feuerfestem Thon, ungefähr $\frac{3}{4}$ Zoll dick. Man lässt diesen Be-

*) Dieses kann auch kalt geschehen, wenn man den Flintenlauf mit geschmolzenem Blei vollgiesst, und ihn dann, nachdem es fest geworden ist, vorsichtig mittelst eines Holzstabes biegt, worauf das Blei ausgeschmolzen wird.

schlag im Schatten in 5 bis 6 Tagen trocknen, und wenn er Risse bekommen hat, so füllt man sie mit neuem Lutum aus. Zuletzt lässt man ihn in der Sonne oder in der Wärme trocknen. Hierauf füllt man das Rohr von C′ bis B′ mit Eisendrehspänen oder mit spiralförmig gewundenem Stahldrath, in Stücken von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll Länge, legt dann dasselbe, wie man auf Taf. III. Fig. 12. sieht, in einen Ofen oder eine Esse, worin es mit Ziegelsteinstücken und solchem Thonlutum befestigt wird, woraus der Beschlag besteht. Nun füllt man es von B′ bis A′ mit kleinen Stücken von Kalihydrat an. In die obere Oeffnung A des Flintenlaufes passt man eine abwärts gebogene Glasröhre, deren Oeffnung durch ein daruntergestelltes kleines Gefäss mit Quecksilber, M, verschlossen wird. An die untere Oeffnung passt man eine kleine Vorlage von Kupfer an, GG′HH′, Fig. 12., welche aus zwei Stücken besteht, die in einander eingeschmirgelt sind und mit Leichtigkeit von einander genommen werden können. Diese Vorlage wird auf eine Unterlage L gestellt, und ihre dem Rohre zugewandte Oeffnung GG′ umschliesst die Mündung der Röhre D luftdicht, während die andere Oeffnung HH′ mit einem Korke verschlossen wird, durch welchen eine nach unten gebogene Glasröhre I geht. An A′B′ vom Flintenlaufe hängt man ein halbcylindrisch gebogenes Drathgitter E′, in einem Abstande von ungefähr 1 Zoll unter dem Flintenrohre, auf. Der Ofen muss so beschaffen sein, dass er entweder eine Düse vom Blasebalg unter dem Gitter (was in der Figur, zur Vermeidung von Undeutlichkeit, nicht bemerkt ist), oder zwei solche auf den entgegengesetzten Seiten des Ofens, gerade in der Mitte des lutirten Theiles des Flintenrohres, aufnimmt. Es versteht sich, dass diese beiden von einem Blasebalge ausgehen.

Man feuert nun mit einem Gemenge von glühenden und kalten Kohlen, womit der Ofen gefüllt wird. Bei B′ bringt man nasse Tücher an, um zu verhindern, dass das Rohr daselbst so heiss werde, dass das Kalihydrat zu schmelzen anfängt. Sobald der Flintenlauf voll aufglüht, fängt man mit dem Blasebalg zu blasen an, und unterhält das Feuer so, dass die Hitze so stark wie möglich werde. Man nimmt dann die nassen Tücher von B′ weg und schmilzt das Hydrat in B′B″ dadurch, dass man in das darunter hängende Gitter

allmählig mehr und mehr glühende Kohlen legt. Das Hydrat schmilzt nun, fliesst nach B hinunter, und kommt daselbst mit dem stark erhitzten Eisen in Berührung, welches sich einem Theile nach auf Kosten des Wassers im Hydrate und einem Theile nach auf Kosten des Kali's oxydirt, wodurch zugleich Wasserstoffgas und Dämpfe von Kalium gebildet werden, welche durch die untere Oeffnung des Rohres in die Kupfer-Vorlage geführt werden. Das Kalium wird sowohl in dem unteren Theile CD des Flintenrohrs, aus welchem es geschmolzen in die Vorlage ausfliesst, als auch in letzterer selbst condensirt. Das Wasserstoffgas entweicht durch die Röhre I. Bisweilen ist es rauchicht durch nicht condensirtes Kalium, und dann entzündet es sich bisweilen an der Luft. Die Ursache, warum das Eisen das Kalium reducirt, scheint die zu sein, dass sich eine Verbindung von Kali mit Eisenoxydul erzeugt, zu dessen Bildung das Wasser des Hydrats keine hinreichende Menge Sauerstoff liefern kann, und wozu also auch ein Theil des Kali's den seinigen abgeben muss. Man muss desshalb zu dieser Operation ein solches Hydrat anwenden, welches kurz zuvor in einem wohlbedeckten Tiegel in glühendem Fluss geschmolzen worden war, weil eine sehr geringe Menge Wasser, welche durch's Glühen verjagt werden konnte, hinreichend ist, alle Reduction von Kalium zu verhindern, so dass man nur Wasserstoffgas erhält.

Um diese Operation leiten zu können, muss man beständig auf die Gasentwickelung aufmerksam sein. Ist das Gas rauchicht, so wird zu viel Hydrat auf einmal hinunter geschmolzen, und dann geht die Operation zu heftig. Fängt die Gasentwickelung an, sehr langsam zu werden, welches man leicht erkennt, wenn die Oeffnung der Röhre I unter Steinöl getaucht wird, so ist das Hydrat von B′B″ weggeschmolzen; man legt dann unter B″B‴ glühende Kohlen und fährt fort. Die Operation ist beendigt, wenn die Hitze endlich von B‴ bis A′ gewirkt hat, das Hydrat auch von da abgeflossen ist und die Gasentwickelung in Folge davon aufgehört hat. Man verschliesst dann mit einen passenden Kork und Lutum die Oeffnung A und I, nimmt den Flintenlauf aus dem Feuer und lässt ihn erkalten. Man findet dann alles Kalium in der Vorlage GG′HH′ angesammelt. Man

nimmt GG' und HH' auseinander, und nimmt das Kalium mittelst eines gebogenen, zuvor in destillirtes Steinöl getauchten, Eisenstabes heraus, worauf es auf die Art, wie ich unten angeben werde, aufbewahrt wird.

Bei dieser Operation geschieht es bisweilen, dass die Gasentwickelung durch I aufhört und dafür oben durch die Röhre A stattfindet. Diess zeigt an, dass der Apparat auf dem anderen Wege verstopft ist, welches daher rührt, dass die Hitze so schwach war, dass unzersetztes Kalihydrat durch das Eisen hindurchfloss und erstarrte. Man legt dann um den Theil C'' vom Flintenrohre etwas Feuer, um das Hydrat zu schmelzen; glückt diess aber nicht, so muss die Operation abgebrochen werden. Eben so ereignet es sich bisweilen, dass sich durch keine der Röhren Gas entwickelt; dann ist der Beschlag geschmolzen oder abgesprungen, und das Flintenrohr, welches in unmittelbarer Berührung mit Kohle zu Gusseisen schmilzt, hat ein Loch bekommen, so dass sowohl Kalium als Wasserstoffgas auf diesem Wege entweichen. Die Operation muss dann abgebrochen werden und ist nun völlig verunglückt.

Man erhält auf diese Art ungefähr $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des Hydrats an Kalium. Das Uebrige, welches ungefähr $\frac{2}{3}$ vom ganzen Kalium-Gehalte beträgt, bleibt in Verbindung mit dem Eisenoxydul. Diese Verbindung sitzt in dem Flintenlaufe fest an und lässt sich nur mit Schwierigkeit herausarbeiten, weil sie vom Wasser gar nicht oder nur sehr schwierig aufgelöst und angegriffen wird. Ihre chemische Natur ist noch nicht so ausgemittelt worden, wie sie es verdiente, und sie scheint eine bestimmte chemische Verbindung von Eisenoxydul mit Kali in einem solchen Verhältnisse zu sein, dass das Eisenoxydul 2mal so viel Sauerstoff wie das Kali enthält. Hieraus muss auch folgen, dass nur $\frac{1}{3}$ von dem im Hydrate enthaltenen Kalium reducirt werden kann, welches 23 Procent vom Gewichte des Hydrats beträgt. Man muss bei diesem Versuche das Eisen im Ueberschuss, und davon wenigstens 3mal so viel als Hydrat anwenden. Um aller üblen Wirkung von Oxyd auf der inneren Seite des Rohres und auf dem eingelegten Eisen zuvorzukommen, kann man, nachdem das Rohr zum Glühen erhitzt ist, Wasserstoffgas hindurchstreichen lassen, welches zuvor durch

eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre gegangen ist, und dann das Hydrat einbringen, nachdem man in der Röhre I kein Wasser mehr sich absetzen sieht. Das Wasserstoffgas reducirt dann alles Eisenoxyd zu metallischem Eisen, und das dadurch gebildete Wasser wird durch das Wasserstoffgas weggeführt.

Eine andere Methode ist von Curaudeau erfunden worden. Man bringt in einen, an dem einen Ende verschlossenen Pistolenlauf, nachdem er zuvor mit einem feuerfesten Beschlag versehen ist, mit Kohle und etwas Oel vermischtes gewöhnliches kohlensaures Kali oder solches kohlehaltiges, kohlensaures Kali, welches durch Glühen von Weinstein erhalten wird, und erhitzt dann das Rohr in einer Schmiedeesse bis zum Weissglühen und bis sich in demselben lebhaft grüne Dämpfe zu zeigen anfangen. Man führt dann polirte Eisenstäbe hinein, bis in einen Abstand von einigen Linien von der glühenden Masse, hält sie einige Augenblicke darin und zieht sie dann schnell heraus, worauf man sie mit kleinen Kugeln von ansublimirtem Kalium besetzt findet, welche dann sogleich unter Steinöl abgestrichen werden. Auf diese Weise gewinnt man aber nur sehr wenig Kalium.

Brunner hat hierauf diese Methode so verbessert, dass man sich derselben mit geringeren Kosten zur Gewinnung von grösseren Mengen Kaliums, als durch die vorher erwähnte Methode mit Eisen erhalten wird, bedienen kann. Man bringt in eine Retorte von Schmiedeeisen verkohlten Weinstein (ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali und durch die Zerstörung der Weinsäure entstandener Kohle), vermischt mit $\frac{1}{14}$ vom Gewichte des Weinsteins Holzkohle, um durch letztere zu verhindern, dass die Masse in Fluss komme, in welchem Falle sie leicht übersteigt, in dem Halse der Retorte erstarrt und ihn so verstopft. Die Retorte wird dann in einem guten Zugofen zum Glühen gebracht, und die Mündung des fast senkrecht stehenden Retortenhalses unter Steinöl in ein passendes Gefäss geführt. Es entwickelt sich dabei eine grosse Menge Gas, und zugleich setzt sich Kalium im Retortenhalse ab oder tropft in das Steinöl herunter. Nach Brunner's Angabe giebt der Weinstein auf diese Art 3 Procent seines Gewichtes Kalium.

Am besten bedient man sich zu dieser Operation solcher Gefässe von Schmiedeeisen, in welchen das Quecksilber in Handel kommt, welche man zuvor wohl durchglühen muss, um alles noch darin versteckte Quecksilber auszujagen, da sich dieses oft nur dadurch vollkommen wegschaffen lässt, dass man seine Dämpfe mittelst eines Handblasebalgs aus dem glühenden Gefässe austreibt. Man füllt dasselbe dann mit einer Masse, welche durch Verkohlen von rohem Weinstein oder durch Abbrennen eines Gemenges von 2 bis 3 Th. rohem Weinstein und 1 Th. Salpeter erhalten wird, und welcher man noch $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts Kohlenpulver zusetzt. Die Oeffnung des eisernen Gefässes ist mit Schraubengängen versehen, zu welchen man entsprechende an dem einen Ende eines 6 — 8 Zoll langen Stückes Flintenlauf schneiden lässt, welches dann das Ableitungsrohr bildet; es ist jedoch nicht nothwendig, dass dasselbe auf diese Art eingeschraubt sei, es ist schon hinreichend, dasselbe durch Einschmirgeln wohl einzupassen. Das Gefäss wird dann, mit dem hintersten Ende auf einem unterstehenden Steine ruhend, ganz horizontal in einen Windofen gelegt, so wie es auf Taf. III. Fig. 13. angedeutet ist, wo A das mit der Kali-Masse gefüllte Eisengefäss, und B die Unterlage von einem feuerfesten Backstein ist, wovon ersteres getragen wird; auch ist es sehr vortheilhaft, wenn man durch ein, zwischen dem Boden des Gefässes und der Ofenmauer angebrachtes Stück Mauerstein, das Gefäss so befestigen kann, dass es während der Operation nicht so leicht aus seiner Lage gebracht werden kann. Sobald alle Feuchtigkeit ausgetrieben und die Masse in schwaches Glühen gekommen ist, schraubt man das Rohr C an, für welches im Ofen eine passende Oeffnung gelassen ist. Sollte die Schraube nicht ohnehin luftdicht schliessen, so bestreicht man sie aussen mit etwas Thonkitt. Das Leitungsrohr C darf nicht länger sein, als nöthig ist, um durch die Wand des Ofens zu gehen, und um dann in die Mündung einer Vorlage einzupassen *). Sobald

*) Es ist nothwendig, dass, gerade damit das Rohr so kurz als möglich sei, hier die Wand des Ofens dünner als anderswo gemacht werde, welches man am besten dadurch bewirkt, dass man in diese vordere Wand des Ofens ein Stück dickes Eisenblech oder ein Stück eines grossen Graphittiegels einsetzt.

bald sich aus der im Gefässe glühenden Masse grüne Dämpfe zu entwickeln anfangen, so ist diess ein Zeichen, dass die Reduction anfängt, und nun legt man eine Vorlage, Fig. 14., an, welche aus zwei Theilen besteht und aus Kupferblech verfertigt ist. D ist der obere Theil, ein dünnes Parallelepipedum von ungefähr 10 Zoll Höhe und 5 — 6 Zoll Breite in der einen, und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll Breite in der anderen Richtung, und unten offen. Zunächst an der einen Seite, a, ist es inwendig durch eine Scheidewand bis $\frac{2}{3}$ seiner Höhe in zwei Abtheilungen getheilt, womit bezweckt wird, den Weg des Gases zu verlängern und dasselbe abwärts zu leiten. Auf jeder seiner schmäleren gegenüberstehenden Seiten hat es oben eine kurze offene Röhre, von welcher die eine d bestimmt ist, die Mündung des Rohres vom Reductionsgefässe aufzunehmen, und also genau danach gemacht sein muss. In die andere wird ein Kork gesteckt, durch welchen ein dünner Eisenstab e e geht, für welchen ebenfalls ein Loch in der Scheidewand b b in der Vorlage vorhanden ist; der Zweck dieses Eisenstabes ist, in das Ableitungsrohr eingebracht zu werden, um dasselbe offen zu erhalten. Fig. 15. zeigt dasselbe parallelepipedische Gefäss, von der schmäleren Seite gesehen, um zu zeigen, wie durch eine in die breitere Seite desselben eingelöthete kleine Röhre g dem Gase ein Ausweg gelassen ist. In diese Röhre wird nämlich durch einen Kork eine etwas weite, nach unten gebogene, Glasröhre angebracht, so dass sie nach Willkühr in ein mit Steinöl gefülltes Gefäss G getaucht werden kann. E ist ein anderes parallelepipedisches Gefäss von Kupferblech, in welches D genau hineinpasst, so dass es bis auf den Boden hineingeschoben werden kann. In dieses Gefäss giesst man einige Zoll hoch Steinöl. Die Fuge bei d wird mit Leinölkitt dicht gemacht, welchen Kitt man ebenfalls in die Fuge zwischen D und E streichen kann, um zu verhindern, dass hier Wasser hinein-, oder Steinöl heraustrete. E wird in ein anderes Gefäss F gestellt, gefüllt mit kaltem Wasser, welches öfter erneuert oder durch Eis abgekühlt wird. Fig. 15. zeigt den zusammengesetzten Apparat von der vordern Seite, und Fig. 13. von daneben angesehen. Auch bei dieser Operation muss man auf die Gasentwickelung aufmerksam sein, denn so wie sie aufhört, ist diess ein Beweis, dass sich das Rohr

vom Reductionsgefäss verstopft. Um dasselbe zu öffnen, hat man den Eisenstab e e, welcher sich an dem in dem Apparate befindlichen Ende mit einem ordentlichen Bohrer mit scharfen Kanten endigt, so dass man damit, sobald die Gasentwickelung abzunehmen anfängt, in die Röhre hineinbohren kann. Man muss dabei auf dem Eisenstabe ein Zeichen haben, um zu wissen, wie weit die Spitze in den Apparat hineinreicht.

Der chemische Prozess, wodurch das Kali bei dieser Operation reducirt wird, ist sehr complicirt und noch nicht hinreichend ausgemittelt. Der geringste Theil Kalium wird metallisch hergestellt, ein nicht unbedeutender Theil davon wird in eine schwarze, unschmelzbare Masse verwandelt, welche zugleich mit dem Kalium übergeht und die Ursache der festen Verstopfung in dem Rohre ist. Ihre Menge ist nicht bei jeder Operation gleich gross, und sie scheint sich mit der Menge des zugesetzten Kohlenpulvers zu verändern. Hat der Eisenstab keine schneidenden Bohrkanten am Ende, so verstopft sich das Rohr bald vollkommen. Man muss dann das Feuer wegnehmen, wozu man den Ofen so eingerichtet hat, dass die den Rost bildenden Eisenstäbe schnell und auf einmal weggenommen werden können, mit Ausnahme der beiden mittleren, auf welchen der Apparat ruht. Die Kohlen fallen dann auf einmal hinunter in den Aschenraum. Sobald das Gefäss etwas abgekühlt ist, wird die Vorlage weggenommen und das Rohr mit einem starken, in Steinöl getauchten Bohrer ausgebohrt. Man muss sich hüten, bei diesem Ausbohren keine Feuchtigkeit zu der Masse kommen zu lassen, wodurch bisweilen sehr starke Explosionen entstehen, welche einen Theil der brennenden Masse umherwerfen, und selbst den Bohrer aus der Hand des Bohrenden schleudern können, welcher sich dabei leicht die Hände verbrennt. Ist das Rohr geöffnet, so setzt man den Rost wieder ein, kittet die Vorlage an und setzt die Operation wieder fort.

Wenn sich kein Gas mehr entwickelt, ohne dass das Rohr verstopft ist, so ist die Operation beendigt. Das Reductionsgefäss ist dann leer, oder enthält nur einen Ueberschuss von Kohle oder von kohlensaurem Kali, nebst solchen Salzen, welche in diesem Falle nicht verändert werden, wie Schwefelkalium, Cyankalium und Chlorkalium. In der Vor-

lage im Steinöl liegt das Kalium angesammelt. War die Operation gut gegangen, so ist das meiste metallisch, in bleigrauen, grösseren und kleineren Kugeln und rundlichen Massen. Zwischen diesen liegt eine zum Theil pulverige, zum Theil in Massen zusammengebackene, durch das Ausbohren des verstopften Rohres herausgebrachte Materie.

Das meiste Kalium aus dem Weinstein und dem Salpeter entweicht mit dem Gase in einer noch nicht bekannten Verbindung. Diese gasförmige Verbindung brennt mit einer weissen, mit Roth gemischten Flamme von wiedererzeugtem Kali. Aus dem Gase setzt sich eine weisse, graue oder bisweilen schwarze Materie ab, welche an der Luft grün wird und sich entzündet, mit Wasser aber sich roth färbt, und deren ich später ausführlicher erwähnen werde. Dass diese Operation dessen ungeachtet so vortheilhaft ist, kommt daher, dass das Material so wenig kostet, und dass sie so sehr im Grossen ausgeführt werden kann, dass man auf einmal 4 bis 5 Unzen Kalium erhalten kann.

Das so dargestellte Kalium hält indess chemisch gebundene Kohle, wovon es durch Destillation entweder aus einer Eisenretorte oder, in Ermangelung derselben, aus einer Glas- oder Porzellanretorte befreit werden muss. Die Oeffnung des Retortenhalses taucht unter Steinöl, so dass das überdestillirende Kalium, ohne die Luft zu berühren, sogleich in dasselbe hineinfalle. Destillirt man in Glas, so geht immer etwas Kalium zuletzt verloren, weil die Retorte keine solche Hitze aushält, welche zur Austreibung der letzten Antheile nöthig ist. In der Retorte bleibt eine schwarze, aus Kalium haltender Kohle bestehende Masse zurück. Auch jene schwarze, spröde Masse, womit sich das Rohr verstopft, und welche sich bisweilen auch in der Vorlage, ohne alles reine Kalium, in grosser Menge vorfindet, liefert durch Destillation eine bedeutende Menge Kalium.

Das Kalium ist dem Ansehen nach dem Quecksilber nicht unähnlich. Bei + 15° ist es halbflüssig, bei + 40° ist es noch flüssiger, und bei + 55° ist es völlig fliessend, so dass mehrere einzelne geschmolzene Kugeln sich zu einer grösseren vereinigen. Bei + 10° ist es geschmeidig und hat den Glanz von polirtem Silber, bei 0° ist es spröde und hat krystallinischen

Bruch. Bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur fängt es an zu kochen, verflüchtigt sich, indem es sich in ein schön grünes Gas verwandelt, welches sich an kalte Körper wieder in Tropfen condensirt. Das specifische Gewicht des reinsten Kaliums ist bei + 15° = 0,865.

In der Luft wird es allmählig ohne Feuererscheinung oxydirt. Bis zu einer, zur Verflüchtigung hinlänglichen Temperatur erhitzt, entzündet es sich und brennt mit grosser Heftigkeit. Es lässt sich auch durch den elektrischen Funken entzünden. Es hat von allen bekannten Körpern die grösste Verwandtschaft zum Sauerstoff, und es ist daher auch schwer aufzubewahren, ohne eine Oxydation zu erleiden. Bei erhöhter Temperatur reducirt es alle bekannte oxydirte Körper. Hinlänglich erhitzt, entzündet es sich und brennt in allen sauerstoffhaltigen Gasarten, wie z. B. im Stickoxydgas, Stickoxydulgas, kohlensauren Gas, Kohlenoxydgas u. s. w. Auch in Schwefelwasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas, Chlorwasserstoffgas u. a. kann es entzündet werden und brennen. Die gewöhnlichste Art, Kalium aufzubewahren, ist, dasselbe in verstopften Flaschen unter Steinöl zu legen*). Diese Art von Aufbewahrung hat die Unbequemlichkeit, dass es nachher schwer hält, das Kalium vom Oele zu befreien. Es hält sich indess darin sehr wohl, und ich besitze Stücke, welche seit 8 Jahren auf diese Weise aufbewahrt sind. Das Oel verdickt sich und bildet mit dem, bei dem öftern Oeffnen der Flasche durch den Sauerstoff der Luft gebildeten Kali eine braune, seifenartige Masse, welche das Metall umgiebt.

Wird Kalium in Wasserstoffgas erhitzt, so vermindert sich des letzteren Volumen, es erhält die Eigenschaft, so lange es noch warm ist, sich an der Luft zu entzünden; bei der Abkühlung aber condensirt sich das Kalium wieder und das Gas entzündet sich nicht mehr. Das Kalium scheint also nicht chemisch mit dem Wasserstoff verbunden zu sein, wie

*) Wenn das Kalium auf der Oberfläche sehr unrein ist, so bringt man es in eine weite, unten ausgezogene und verstopfte, mit Steinöl gefüllte Röhre, welche dann bis + 60° erhitzt wird; man öffnet nun die Spitze unter Steinöl, und presst mit einem passenden, aus trockenem, in Steinöl getauchten Werg verfertigten Stempel das Kalium in warmes Steinöl aus.

mehrere Chemiker anzunehmen scheinen. Gay-Lussac und Thénard geben an, dass Kalium, bis zu einer gewissen, noch nicht zur Glühhitze reichenden Temperatur in Wasserstoffgas erhitzt, dieses absorbire, und sich in eine graue, pulverige Masse verwandele, welche, wenn sie mit Quecksilber vermischt wird, das Wasserstoffgas entweichen lässt, während sich das Kalium amalgamirt, und welche, in Wasser geworfen, $\frac{1}{4}$ mehr Wasserstoffgas ausgiebt, als Kalium, welches kein Wasserstoffgas absorbirt hat. Sie entzündet sich sowohl in Sauerstoffgas als in der Luft.

Kommt Kalium mit Wasser in Berührung, so entzündet es sich und brennt mit rothem Feuer. Wird Kalium auf Wasser geworfen, so fährt es darauf als rothe Feuerkugel umher und hinterlässt, beim Verlöschen der Flamme, eine kleine, klare Kugel, welche mit prasselndem Geräusche verschwindet. Diese ist geschmolzenes Kali, welches durch die bei der Verbindung mit Wasser entwickelte Hitze eine kleine Explosion bewirkt. Wird Kalium auf Eis geworfen, so entzündet es sich ebenfalls und fährt dabei hin und her. Auf einem mit Rhabarber oder Curcumä bestrichenen feuchten Papiere geschieht dasselbe, und der Weg der Kugel wird zufolge der Reaction des Alkali's durch einen braunen Strich bezeichnet. Die Flamme bei dieser Verbrennung ist fast nur allein Wasserstoffgas, indem das Kalium auf Kosten des Wassers verbrennt.

Wirft man Kalium auf Quecksilber, dessen Oberfläche feucht, z. B. angehaucht, ist, so zieht sich der feuchte Beschlag sogleich zurück, und das Quecksilber wird in weitem Abstande vom Kalium rein. Dieses wird in einer drehenden Bewegung unaufhörlich auf der Oberfläche des Metalles herumgeführt und ohne Feuererscheinung in Kalihydrat verwandelt. Je kleiner die Kugel wird, um so mehr geht die Anlaufung auf dem Quecksilber zurück, so dass es sich zuletzt innerhalb eines sehr kleinen Kreises bewegt, und in dem Augenblick, als die letzte Spur von Kalium verschwindet, ist die Oberfläche des Quecksilbers mit einer dünnen Lage von Kalihydrat überzogen, in Wasser gelöst, welches es aus der Luft angezogen hat. Die Bewegung des Kaliums scheint eine Folge der Oxydation durch die Feuchtigkeit zu sein.

Das Atom des Kaliums wiegt 489,916 und wird durch K vorgestellt.

Das Kalium hat 3 Oxyde, das Suboxyd, das Alkali und das Superoxyd.

1) *Kaliumsuboxyd* wird erhalten, wenn Kalium in Luft erhitzt wird, welche nicht Sauerstoff genug enthält, um es in Kali zu verwandeln, oder wenn 1 Th. Kalium mit $1\frac{1}{5}$ Kalihydrat in einer Temperatur erhitzt wird, welche nicht $+300^{\circ}$ übersteigen darf. Auch erhält man es mit Kiesel vermischt, wenn Kalium in Glasgefässen erhitzt wird, wobei die Bestandtheile des Glases, das Kali und die Kieselsäure, zersetzt werden. So lange das Suboxyd heiss ist, hat es eine graurothe Farbe, nach dem Erkalten aber ist es grau. An der Luft erhitzt, entzündet es sich leicht, oft schon bei $+20^{\circ}$ bis 25°, und immer unter der Glühhitze, und verbrennt zu Kaliumsuperoxyd. Es oxydirt sich auf Kosten von Wasser ohne Feuer mit Wasserstoffgas-Entwickelung zu Kali. Im luftleeren Raum auf Platin oder Eisen erhitzt, wird es in der Weissglühhitze in sich verflüchtigendes Kalium und in zurückbleibendes Kali zersetzt. Seine genaue Zusammensetzung ist noch nicht ausgemittelt, aber man vermuthet, dass das Kalium darin mit halb so viel Sauerstoff wie im Kali verbunden ist. In diesem Falle besteht es aus 2 Atomen Kalium und 1 At. Sauerstoff, K^2O oder $\dot{K}$.

2) *Das Alkali Kali.* Es kommt in der Natur vor, theils als Bestandtheil von Mineralien und theils in organischen Körpern. Es ist in den allgemeinsten aller Mineralien, im Feldspath und im Glimmer, enthalten, von welchen ersterer $\frac{1}{6}$ seines Gewichts Kali, und letzterer verschieden, gewöhnlich gegen $\frac{1}{12}$, davon enthält. Die gewöhnlichste Art, dasselbe zu erhalten, ist indess aus der Asche von Pflanzen, z. B. aus der Asche derjenigen, welche in unseren Feuerstätten verbrannt werden, aus welcher es im Grossen bereitet wird, und unter dem Namen Pottasche in Handel kommt. Daher rührt es, dass man in Frankreich und England das reine Alkali *Pottasse* und das Metall *Pottassium* nennt. Der Name Kali, dessen wir uns bedienen, ist arabisch und wurde von den arabischen Gelehrten so wie jetzt, mit seinem definitiven Artikel *al* (*al Kali*)

für alle Alkalien gebraucht, welche sie indess für einen und denselben Körper hielten. Wir haben das Wort Kali gewählt, um einen besonderen Namen für das reine Alkali zu haben, und um dasselbe nicht durch den Namen Pottasche, welcher eine Zeit lang gebraucht wurde, mit der Handelswaare Pottasche zu verwechseln. Man nannte das Kali auch ehemals vegetabilisches Laugensalz, *Alkali vegetabile*, aber nachdem Klaproth dasselbe in Mineralien entdeckt hatte, fand man bald, dass dasselbe allgemeiner im Mineralreiche vorkomme, als Natron, welches damals Minerallaugensalz, *Alkali minerale*, genannt wurde, und seitdem hat man diesen Namen gänzlich verworfen.

Das Kali kommt so selten frei von aller Verbindung vor, dass es schwer ist, sich dasselbe rein zu verschaffen. Die gewöhnlichste Gestalt, unter welcher wir es kennen, ist das Hydrat, in welchem es also schon mit Wasser verbunden ist.

Wasserfreies Kali kann nur durch Verbrennung von Kalium in einer solchen Menge trockenen Sauerstoffgases erhalten werden, als zur Bildung des Alkali's erforderlich ist. Zu wenig oder zu viel Sauerstoffgas veranlasst die Entstehung von Suboxyd oder von Superoxyd. Es kann auch erhalten werden, wenn 1 Th. Kalium mit 1,4 Th. Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, wobei das Wasser des Hydrats zersetzt, Wasserstoffgas entwickelt und 2,3 Th. wasserfreies Kali gebildet wird. Dasselbe ist weiss, etwas in's Graue ziehend, es schmilzt in der Rothglühhitze und verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur. Die geschmolzene Masse ist hart, von muschligem Bruche und von grösserem specifischen Gewichte, als das Hydrat. Es verbindet sich mit Wasser mit der äussersten Heftigkeit, und waren beide in richtigem Verhältnisse angewandt, so geräth dabei das neugebildete Hydrat in glühenden Fluss. Das Kali besteht aus 83,05 Kalium und 16,95 Sauerstoff, d. h. 100 Th. Kalium nehmen 20,409 Th. Sauerstoff auf. Diess beträgt 1 Atom Kalium und 1 At. Sauerstoff, $\dot{K}$, und sein Atom wiegt 589,916.

Das Kalihydrat wird in allen Fällen erhalten, wo man sich Kali durch Abscheidung aus anderen Verbindungen zu verschaffen versucht. Ich will hier in der Kürze durchgehen,

wie dasselbe, von dem ersten Material, dem Holze, an, gewonnen wird.

Man erhält das Kali aus der Asche der meisten Pflanzen, durch Auslaugen mit Wasser. In mehreren holzreichen Ländern, wie in Schweden, Polen, Russland und Nordamerika, wird es fabrikmässig bereitet. Man verbrennt eine grosse Portion Holz zu Asche, und laugt diese erst mit kaltem, dann mit kochendheissem Wasser aus, wobei das Wasser das Kali zugleich mit den übrigen Salzen der Asche auflöst und die Erden zurücklässt. Die Auflösungen werden zur Trockne abgedunstet und geben ein schwarzes Salz, welches nachher weiss gebrannt wird, und unter dem Namen **calcinirte Pottasche** in den Handel kommt.

Die Pottasche ist kein reines Kali, sondern enthält dasselbe theils mit Kohlensäure gesättiget, theils mit Kieselsäure verbunden und mit den Salzen der Asche gemengt, welche hauptsächlich aus schwefelsaurem Kali, Chlorkalium und zuweilen etwas kohlensaurem Natron bestehen *).

Um die Pottasche einigermaassen rein zu erhalten, löst man sie in kochendem Wasser auf, filtrirt die Auflösung und dunstet sie bis zur Krystallisation ab. Dabei setzen sich die fremden Salze ab, und wenn nach wiederholter Abdunstung nichts mehr anschiesst, so wird die rückständige Lauge in einer reinen Eisenpfanne bis zur Trockne abgedunstet. Schnel-

*) Wiewohl ich in der Pflanzenchemie Gelegenheit haben werde, die Zusammensetzung der Asche der verschiedenen Holzarten anzugeben, möchte es doch gut sein, hier vorläufig zu erinnern, dass die gewöhnliche Pottasche alle auflöslichen Salze der zu ihrer Fabrikation angewendeten Holzaschen enthält, und dass diese Salze, sowohl nach den verschiedenen Holzarten, als nach dem Erdreich, worauf diese gewachsen sind, sehr verschieden sein können. Nach den Untersuchungen von **Berthier** ist die Zusammensetzung der aus den gewöhnlichen Holzarten gewonnenen Pottasche folgendermaassen verschieden:

	Eiche.	Linde.	Birke.	Tanne.	Fichte.
Kali mit mehr oder weniger Natron	64,1	60,64	79,5	65,4	47,00
Kohlensäure	24,0	27,42	17,0	30,2	20,75
Schwefelsäure	8,1	7,53	2,3	3,1	12,00
Chlorwasserstoffsäure	0,1	1,80	0,2	0,3	6,60
Kieselsäure	0,2	1,61	1,0	1,0	1,33

ler, aber mit grösserem Abgange, kann man die Pottasche reinigen, wenn man sie mit gleichen Theilen kalten Regenwassers übergiesst, ein paar Tage lang zuweilen damit umrührt, und endlich die Lösung von dem Ungelösten durch Leinwand abseiht und bis zur Trockenheit abdunstet. So reiniget man sie in den Apotheken; doch wird sie dadurch nicht von allen fremden Salzen gänzlich befreit, behält auch ihren ganzen Kieselsäuregehalt.

Will man zu chemischem Behufe ein ganz reines Kali haben, so muss man es sich auf andere Weise verschaffen. Man mengt ganz genau 2 Theile saures weinsaures Kali (*Cremor tartari*) mit 1 Theile gut gereinigtem salpetersauren Kali (Salpeter) und verbrennt dieses Gemenge in einer eisernen Pfanne, und zwar auf die Weise, dass man die Pfanne erst erhitzt, bis ihr Boden gelinde glüht, dann das Gemenge in kleinen Portionen hinein bringt und eine nach der anderen abbrennen lässt. Die Weinsäure, welche ausser dem Sauerstoff noch Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, verbrennt auf Kosten des Sauerstoffes der Salpetersäure, wobei beide Säuren sich einander gegenseitig zerstören, und das Kali, womit sie vereiniget waren, zurückbleibt, jedoch mit einem Theile der Kohle der Weinsäure gemengt. Man kann auch den Weinstein für sich brennen, bis die Masse weiss wird, und erhält dadurch ein eben so reines Kali, bei welchem man ausserdem vor dem Kochsalze sicher ist, welches dem gereinigten Salpeter oft anhängt. Dieses Verbrennen darf aber nicht in steinernen oder thönernen Tiegeln geschehen, weil sonst das Kali während des Brennens durch Kieselsäure oder Thonerde verunreiniget wird. Die ausgebrannte kohlige Masse wird mit Wasser übergossen, die Auflösung filtrirt und dann in einem silbernen oder eisernen Gefässe abgedampft.

Das Kali ist nun zwar frei von anderen fremden Salzbasen, aber es ist noch mit Kohlensäure verbunden, und muss von dieser befreit, d. h. kausticirt, werden. Diess geschieht auf folgende Weise: 1 Th., durch Brennen von allen anhängenden organischen Materien befreites, kohlensaures Kali wird in 7 bis 12 Th. Wasser in einem blanken Eisengefässe aufgelöst. Ist die Auflösung nicht klar, so muss man das Unklare sich erst absetzen lassen und dann die klare

Flüssigkeit abgiessen. Abseihung ist hierbei weniger anzurathen, weil das Alkali in so concentrirtem Zustande gern etwas von dem Papiere aufnimmt, wodurch es dann im kaustischem Zustande eine gelbe oder bräunliche Farbe erhält. Die klare Lauge wird in dem eisernen Gefässe zum Kochen erhitzt, und während sie kocht, wird nach und nach in kleinen Portionen Kalkhydrat zugesetzt, welches mit wenigem Wasser zu einem dünnen Breie angerührt ist. Man richtet es mit den zuzusetzenden Mengen so ein, dass das Kochen nicht aufhört, und lässt die Lauge mit jeder Portion einige Minuten lang kochen, ehe eine neue zugesetzt wird. Das Hydrat von $1\frac{1}{2}$ Th. reiner Kalkerde ist mehr als hinreichend, die Kohlensäure aus 1 Th. kohlensaurem Kali wegzunehmen. Man wählt hierzu eine reine Kalkart, am liebsten weissen Marmor, welcher, nachdem er gebrannt ist, zuerst mit destillirtem Wasser angefeuchtet wird, so dass er sich erhitzt und zerfällt, worauf man ihn mit mehr Wasser vermischt, bis er die Consistenz eines dünnen Breies erhält. Wenn ungefähr die Hälfte des Kalkhydrats zugesetzt ist, so nimmt man eine kleine Probe von der kochenden Flüssigkeit, höchstens einen Theelöffel voll, heraus, verdünnt sie mit etwas Wasser und filtrirt sie durch Papier, worauf man sie in eine Säure, z. B. Scheidewasser, giesst; entsteht dann beim Umrühren der Flüssigkeit kein Aufbrausen, d. h. wird keine Kohlensäure entwickelt, so ist die Lauge hinreichend kaustisch; im entgegengesetzten Falle muss die Operation so lange fortgesetzt werden, bis bei neuen Proben kein Aufbrausen mehr entsteht. Man muss bei der Probe immer das Alkali zur Säure setzen, weil auf diese Art sogleich Aufbrausen entsteht, statt dass, wenn man umgekehrt verfährt, das kaustische Alkali zuerst ohne Aufbrausen gesättigt wird, welches erst dann bemerkbar wird, wenn man das Alkali mit Säure übersättigt.

Das Kochen muss bei dieser Operation aus zwei Gründen beständig unterhalten werden, theils nämlich, weil der während des Kochens sich bildende kohlensaure Kalk körnig und schwer wird und leicht zu Boden sinkt, und theils weil die Masse zusammenbäckt, wenn das Kochen, d. h. die durch's Kochen verursachte Bewegung, nachlässt, indem dann dasselbe schwer und stossweise geschieht. Setzt man allen

Kalk auf einmal zu und erhitzt ihn dann zum Kochen, so erhält man den kohlensauren Kalk in Form einer aufgequollenen Masse, welche, wie ein Schwamm, die Lauge eingesogen hat, und welche sich nur schwierig von der Lauge trennen lässt. — Wenn die Probe zeigt, dass die Lauge vollkommen kaustisch oder von Kohlensäure frei ist, so lässt man den meisten Kalk sich beim Erkalten im Gefässe absetzen, welches, zur Vermeidung von Luftwechsel, wohl bedeckt wird, worauf man dann die Flüssigkeit in eine Flasche abgiesst, und darin sich vollkommen klären lässt. Der Hals der Flasche wird wohl gereinigt und dann verschlossen.

Bei diesem Verfahren verbindet sich die gebrannte, d. h. von Kohlensäure freie, reine Kalkerde mit der Kohlensäure des Kali's, und bildet damit eine im Wasser unauflösliche Verbindung; das Kali aber bleibt in der Auflösung rein, frei von Kohlensäure und ätzend, aber im Zustande eines Hydrats zurück. Die Quantität des Wassers ist hierbei nicht gleichgültig. 7 Th. Wasser auf 1 Th. kohlensaures Kali ist das beste Verhältniss. Mit weniger Wasser wird das Alkali nicht vollkommen kaustisch, mit 4 Th. wird, nach Liebig, nichts davon von Kohlensäure befreit, wie lange man auch kochen mag, und eine so stark concentrirte Lösung von kaustischem Kali nimmt in umgekehrter Ordnung von kohlensaurem Kalk, womit sie gekocht wird, die Kohlensäure auf. Da eine grössere Menge Kalk dazu angewendet werden muss, als zur Sättigung der Kohlensäure des Kali's erforderlich ist, so wird ein Theil des überflüssig zugesetzten ätzenden Kalks in der Kalilauge mit aufgelöst. Doch nimmt dieselbe keine grössere Menge davon auf, als das Wasser für sich aufnimmt, und die Lauge wird davon gereinigt, wenn man eine Auflösung von kohlensaurem Kali so lange zutröpfelt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dabei kann es zwar geschehen, dass man zuweilen etwas kohlensaures Kali zuviel zusetzt; allein diese Verunreinigung bringt keinen Nachtheil. Hat sich die Lauge abgeklärt, so wird sie abgegossen und in einem Silbergefässe, oder in einer Pfanne von polirtem Gusseisen, bis zur Trockenheit, oder bis zu einem beliebigen Grade von Stärke, schnell abgedunstet. Will man trockenes Kali haben, so muss es im Silbertiegel bis zum glühenden Flusse vorsichtig erhitzt werden.

Das ätzende Kali kann noch wohlfeiler folgendermaassen bereitet werden. Man macht gereinigte Pottasche mit gebranntem Kalk, nach der oben gegebenen Vorschrift, ätzend, und kocht die erhaltene Lauge schleunig bis zur Honigdicke ein. Hierauf übergiesst man sie mit $\frac{1}{3}$ so viel Alkohol, als die Pottasche gewogen hat, rührt das Gemenge gut um, kocht es einige Minuten, und giesst es hierauf in eine Glasflasche mit eingeriebenem Stöpsel. Hier theilt sich das Gemenge nach und nach in drei Schichten. Die unterste besteht aus trockenem Salze, schwefelsaurem Kali und Gyps; auf dieser ruht eine Lösung von Chlorkalium, von kohlensaurem und schwefelsaurem Kali im Wasser, und zu oberst schwimmt eine braungelbe Lösung von Kalihydrat im Alkohol. Diese wird mittelst eines Hebers abgesondert und in einem silbernen oder polirten eisernen Gefässe schnell so weit eingekocht, bis sie sich mit einer harten, kohligen Rinde bedeckt, und die darunter befindliche Flüssigkeit farblos geworden ist und wie ein Oel fliesst. Die letztere wird sodann auf ein kaltes Blech ausgegossen, und erstarrt beim Abkühlen, oder sie wird in ein silbernes Gefäss abgegossen und nachher bis zum glühenden Fluss eingedickt. Im ersteren Falle enthält das Kalihydrat Krystallwasser, im letzteren Falle nicht. Das erstarrte Kali wird in einer Glasflasche mit einem gut eingeriebenen Pfropfe verwahrt. — Dieses Verfahren hat den Vortheil, dass alle schwefelsauren Salze abgeschieden werden; dagegen aber wird vom Alkohol neben dem Hydrat auch zugleich etwas Chlorkalium mit aufgelöst, und wenn sich bei der Abdampfung die kohlige Rinde bildet, entsteht zugleich etwas Kohlensäure von zersetztem Alkohol, wodurch das Hydrat bis zu einem gewissen Grade durch kohlensaures Kali verunreiniget wird. Man kann dieses Verfahren auch vortheilhaft anwenden, um ein unreines oder zum Theil kohlensaures Aetz-Kali zu verbessern, welches man schon hat.

Die Verwandtschaft des Kali's zu dem Wasser, womit es das Hydrat bildet, ist so gross, dass dieses Wasser nicht durch Hitze ausgetrieben werden kann. Das Hydrat schmilzt, ehe es glüht, und wenn es in glühenden Fluss gekommen ist, verdampft es in offenen Gefässen, und giebt weisse, alkalisch riechende Dämpfe. Das Wasser kann desshalb nicht anders abgeschieden werden, als durch Zusatz eines anderen

oxydirten Körpers, mit welchem sich das Kali verbindet, oder durch die Einwirkung eines brennbaren Körpers, welcher den Wasserstoff ausjagt, und statt dessen mit dem Sauerstoff und dem Kali in Verbindung tritt, in welchen beiden Fällen man also das Kali mit einem andern Oxyd verbunden erhält. In dem Kalihydrate enthalten Wasser und Kali gleichviel Sauerstoff, welches auf 100 Theile Kalihydrat 84 Theile Kali und 16 Th. Wasser beträgt. Es besteht aus 1 Atom Kali und 1 Atom Wasser, $\dot{K}\text{Ħ}$. Man kann jedoch das Hydrat in fester Form mit noch mehr Wasser verbunden erhalten, welches dann als Krystallwasser betrachtet werden kann. Man erhält diese Verbindung krystallisirt, wenn eine Auflösung von Kalihydrat bis zu einem hohen Grade von Concentration abgedampft, und dann lange in einem verschlossenen Gefässe an einem kalten Orte stehen gelassen wird. Die Menge dieses Krystallwassers ist noch nicht bestimmt.

Sowohl das krystallisirte als das geschmolzene Kalihydrat ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliessen sehr schnell, selbst bei einer Temperatur von —12°. Wenn das geglühte Hydrat in Wasser aufgelöst wird, so wird Wärme entwickelt, und wenn die Menge des Wassers gering ist, so steigt die Temperatur bis über den Kochpunkt des Wassers. Krystallisirtes Kalihydrat entwickelt mit Schnee Kälte. — Das Kalihydrat zieht auch die Kohlensäure der Luft an. In offenen Gefässen zerfliesst es zuerst und verwandelt sich dann in kohlensaures Kali; aber in schlecht verstopften Gefässen aufbewahrt, bedeckt es sich mit einer weissen, weichen Kruste, welche aus feucht gewordenem kohlensauren Kali besteht.

Das Kalihydrat hat einen scharfen, brennenden Geschmack und zerstört die Haut der Zunge augenblicklich, wenn es nur einigermaassen concentrirt ist. Durch organische Substanzen verunreinigt, nimmt es einen starken und unangenehmen Geruch an, denselben, welchen die gewöhnliche Lauge besitzt. Es löst thierische Stoffe, wie Haare, Seide u. dergl., so wie fette Oele, auf, und verwandelt sich mit letzteren in weisse oder grüne Seife. Daher hat die concentrirte Lauge von ätzendem Kali den Namen Seifensiederlauge erhalten. Es löst ferner den Schwefel und verschiedene Schwefelmetalle auf. Von Säuren

wird es, wie schon erwähnt, ohne Aufbrausen aufgelöst, weil es keine Kohlensäure mehr enthält. Es löst die Thonerde und im Schmelzen die Kieselsäure auf, mit welcher es Glas bildet. Man darf desshalb eine concentrirte Lauge nicht in Glasgefässen abdampfen, weil sie das Glas angreift und von der Kieselsäure desselben verunreinigt wird. Diese Eigenschaft geht so weit, dass, wenn man in Glasflaschen mit eingeschliffenem Pfropf Auflösungen von Kalihydrat in Wasser verwahrt, und etwas von der Auflösung zwischen den Pfropf und die matt geschliffene Fläche des Halses der Flasche kommt, das Glas hier angegriffen wird, obgleich das Kalihydrat in der Flasche selbst, wo das Glas seine durch's Schmelzen glatte Oberfläche noch hat, keine Wirkung äussert; es wird dabei zwischen dem Pfropf und der Flasche eine neue feste Verbindung gebildet, welche in ganz kurzer Zeit eine so grosse Festigkeit erlangt, dass der Pfropf nicht wieder herausgebracht werden kann, und dass der Hals der Flasche abgesprengt werden muss, wenn man die darin enthaltene Auflösung gebrauchen will. Da eine Auflösung von Kalihydrat in Wasser eines von denjenigen Reagentien ist, welches bei chemischen Untersuchungen nicht entbehrt werden kann, so muss man dieselbe immer in Vorrath haben. Sie wird am besten auf die Art aufbewahrt, dass, nachdem die Lauge eingegossen ist, der Pfropf und der Hals der Flasche wohl abgetrocknet, und hierauf mit etwas Talg bestrichen werden, so dass sie dicht schliessen. So oft man von der Lauge gebrauchen will, wird dieselbe mit einer Pipette, d. h. mit einer engen, in der Mitte zur Kugel ausgeblasenen Glasröhre, in welche man die Lauge einsaugt, aus der Flasche herausgenommen. Die Pipette wird dann mit der Vorsicht herausgezogen, dass nichts von der Lauge auf oder in die Mündung der Flasche komme. Wenn durch lange Aufbewahrung von Kalilauge eine Flasche angegriffen zu werden anfängt, so wird das Glas gewöhnlich voll von kleinen, kurzen Sprüngen. Wird dann die Lauge ausgegossen, so findet man die innere Fläche der Flasche matt geworden.

Es ist oft nützlich, den Gehalt von Kali in seinen Auflösungen zu wissen. Man hat daher über das specifische Gewicht dieser verschiedenen Lösungen besondere Tabellen

angefertigt, von welchen folgende von Dalton der Wahrheit am nächsten zu kommen scheint:

Spec. Gewicht der Lösung.	Kaligehalt nach Proc.	Spec. Gewicht der Lösung.	Kaligehalt nach Proc.
1,68	51,2	1,33	26,3
1,60	46,7	1,28	23,4
1,52	42,9	1,23	19,5
1,47	39,6	1,19	16,2
1,44	36,8	1,15	13,0
1,42	34,4	1,11	9,5
1,39	32,4	1,06	4,7
1,36	29,4		

Die Anwendung des Kali's in den Gewerben ist sehr ausgedehnt. In der Pharmacie wird ein mit geringer Sorgfalt bereitetes, geschmolzenes Kalihydrat, unter dem Namen von *Lapis causticus*, als Aetzmittel gebraucht, und man hat selbst verdünnte und mit schleimigen Substanzen versetzte Auflösungen von Kalihydrat als inneres Mittel gegen Stein und als Gegengift angewendet.

3) *Kaliumsuperoxyd* wird nach Gay-Lussac und Thénard erhalten, wenn Kalium in Sauerstoffgas auf einem Stück geschmolzenem Chlorkalium, oder auf einer Scheibe von Silber verbrannt wird. Man kann es nicht auf Platin verbrennen, weil dieses oxydirt, und nicht auf Glas, weil dieses dadurch zerlegt wird. Weniger rein wird nach Davy das Superoxyd erhalten, wenn Kalium mit geschmolzenem Salpeter behandelt wird, denn ein Ueberschuss von Kalium macht es kalihaltig, und ein Ueberschuss von Salpeter giebt einen Hinterhalt von salpetriger Säure. Das Kaliumsuperoxyd ist gelb; es schmilzt im Glühen, und erhält bei der Abkühlung eine schuppige, krystallinische Textur. Mit brennbaren Körpern gemischt und erhitzt, verpufft es mit grösserer oder geringerer Heftigkeit. Vom Wasserstoffgas wird es nicht eher verändert, als bis sie zusammen erhitzt werden, dann wird das Gas ohne Feuererscheinung absorbirt und viel Wasser gebildet. Schweflige Säure und Stickoxydulgas, worin das Superoxyd erhitzt wird, werden in Säuren verwandelt und sättigen das Alkali. Ammoniakgas wird unter denselben

Umständen zersetzt; es bildet sich Wasser und Stickgas. Mit Wasser übergossen, treibt dieses den Sauerstoff aus dem Superoxyd aus; es entwickelt sich Sauerstoffgas, und im Wasser wird Kalihydrat aufgelöst. Das Superoxyd bildet sich oft, wenn das Kalihydrat in einem offenen Silbertiegel geschmolzen wird, wobei der Sauerstoff der atmosphärischen Luft das Wasser verjagt; daher kommt es, dass sich das Kalihydrat nach strengem Schmelzen öfters mit starkem Aufbrausen in Wasser auflöst; das entweichende Gas ist dann Sauerstoffgas. Mit einem fetten Oele übergossen, giebt das Superoxyd eine weisse, pflasterähnliche Masse. Das Kalium nimmt in diesem Superoxyd dreimal so viel Sauerstoff wie im Alkali auf. Es besteht aus 1 Atom Kalium und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{K}$, oder in 100 Th. aus 62,02 Th. Kalium und 37,98 Th. Sauerstoff, d. h. 100 Th. Kalium nehmen 61,238 Th. Sauerstoff auf.

Schwefelkalium. Kalium verbindet sich sehr begierig mit dem Schwefel in mehreren bestimmten Verhältnissen. Die Verbindung wurde ehemals im Allgemeinen *Hepar sulphuris* genannt, und man betrachtete sie als eine Verbindung von Kali mit Schwefel. Berthollet zeigte zuerst, dass die Auflösung von Schwefelkalium in Wasser schwefelsaures Kali enthalte, und glaubte, dass das geschmolzene, nach der damaligen Ansicht geschwefelte Kali zum Theil durch Wasser zersetzt werde, indem sich ein Theil des Schwefels auf Kosten des Wassers oxydire, wobei der Wasserstoff, mit einem anderen Antheil Schwefel, Schwefelwasserstoff bilde. Die Auflösung von Schwefelkali sollte folglich ein Gemenge von schwefelsaurem Kali mit geschwefeltem Wasserstoffkali sein, d. h. mit einer Kaliverbindung, worin Schwefel und Schwefelwasserstoff zugleich das Kali sättigen. Diese Erklärung wurde nachher allgemein angenommen, bis Vauquelin im Jahre 1817 die Vermuthung äusserte, dass bei der Bildung von Hepar der Schwefel einen Theil des Kali's reducire, um mit dessen Sauerstoff Schwefelsäure zu bilden, während sich das hergestellte Kalium mit dem übrigen Schwefel zu Schwefelkalium verbinde. Vauquelin stellte darüber interessante Versuche an, die aber nichts entschieden. Die Frage ist aber nachher für Vauquelin's Ansicht entschieden worden.

Erhitzt

Erhitzt man Kalium mit Schwefel, so entsteht im Augenblick der Vereinigung eine lebhafte Feuererscheinung. Die Anzahl der Verbindungsstufen zwischen beiden Körpern ist sehr gross; man kennt deren nicht weniger als sieben, wovon jedoch zwei nur Verbindungen zweier anderer Schwefelungsstufen unter sich zu sein scheinen.

Einfach-Schwefelkalium wird erhalten, entweder wenn schwefelsaures Kali in verschlossenen Gefässen mit Kohle reducirt wird, oder wenn dasselbe Salz in einer gläsernen oder porzellanernen Röhre, durch welche man Wasserstoffgas streichen lässt, gelinde geglüht wird. Es bildet sich bei der letzteren Operation Wasser, das Salz wird erst roth, und zerfliesst dann zu einer schwärzlichen, undurchsichtigen Masse. Wenn kein Wasser mehr entsteht, so ist sowohl die Säure, als das Alkali zerlegt, und das Schwefelkalium gebildet. Nach dem Erkalten hat es eine dunkelzinnoberrothe Farbe, und ist krystallinisch im Bruche. Es ist nicht sehr brennbar. In der Flamme des Löthrohrs glüht es einen Augenblick lebhaft, bedeckt sich aber bald mit einer Rinde von schwefelsaurem Kali, und hört auf zu brennen. Hat man aber schwefelsaures Kali mit viel mehr Kohle, als zur Reduction zu Schwefelkalium erforderlich ist, sehr genau vermischt, und die Masse bis zum starken Glühen in einer Retorte erhitzt, so hat das auf diese Weise erhaltene Schwefelkalium die Eigenschaft, sich von selbst an der Luft zu entzünden, wesshalb man es in diesem Zustande Pyrophor genannt hat. Nach Gay-Lussac giebt ein Gemenge von 2 Th. schwefelsaurem Kali mit 1 Th. Kienruss einen Pyrophor, von dem sich das kleinste Stäubchen mit Funkensprühen an der Luft entzündet. Diese grosse Entzündlichkeit beruht auf dem ausserordentlichen Grad von Zertheilung, in dem sich das Schwefelkalium befindet, welches durch Zwischenlagerung der fein vertheilten Kohle zwischen seine kleinsten Theilchen zusammenzuschmelzen verhindert wurde. Bei Abhandlung des Eisens, welches in dem höchsten Grade mechanischer Zertheilung ebenfalls selbstentzündlich sein kann, werde ich Gelegenheit haben, zu zeigen, wie gross der Unterschied in der Entzündlichkeit brennbarer Körper sein kann, je nachdem sie sich in einem hohen Grade mecha-

nischer Zertheilung oder in zusammengeschmolzenem Zustande befinden.

In der Luft zieht das Einfach-Schwefelkalium Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer gelben Flüssigkeit. In Wasser ist es, ohne dasselbe zu färben, leicht auflöslich.

Auf nassem Wege wird Einfach-Schwefelkalium folgendermaassen erhalten: man theilt eine Auflösung von Kalihydrat in zwei gleiche Theile; die eine Hälfte sättigt man vollständig durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas, dessen Ueberschuss man nachher durch Kochen der Flüssigkeit in einer Retorte, durch welche man während dessen Wasserstoffgas leitet, austreibt. Diese Flüssigkeit vermischt man alsdann mit der anderen Hälfte des kaustischen Kali's. Durch das Schwefelwasserstoffgas wird das kaustische Kali anfangs in Schwefelkalium, und später, nach der Absorption von noch einmal so viel Gas, in Wasserstoffsulfid-Schwefelkalium verwandelt. Bei Zusatz der zweiten Hälfte aufgelösten Kali's wird dieses durch den Schwefelwasserstoff ebenfalls in Einfach-Schwefelkalium verwandelt, ohne dass weder vom ersteren, noch vom Kali etwas unverändert übrig bleibt. Durch fortgesetztes Abdampfen der Auflösung im Wasserstoffgas erhält man zuletzt eine dicke, farblose, nicht krystallisirbare Flüssigkeit. Alkohol, in geringer Menge zugesetzt, scheidet daraus das Schwefelkalium in Gestalt eines dicken, ölartigen Liquidums aus, welches sich in einer grösseren Menge von Alkohol auflöst. Hatte man die Luft nicht vollkommen abgehalten, so bleibt dabei ein wenig unterschwefligsaures Kali ungelöst. Das auf diese Weise dargestellte Schwefelkalium besitzt einen stark alkalischen und dabei hepatischen Geschmack; es zerstört aber nicht die Oberhaut der Zunge. Geröthetes Lackmuspapier wird davon gebläuet.

Von den Säuren wird das Einfach-Schwefelkalium, sowohl in fester als flüssiger Form, zersetzt und entwickelt damit Schwefelwasserstoffgas ohne Abscheidung von Schwefel. Das Kalium oxydirt sich auf Kosten des Wassers, und der dabei frei werdende Wasserstoff sättigt genau den Schwefel. Doch gewinnt man auf trockenem Wege das Schwefelkalium selten in so vollkommener Reinheit, dass nicht einige Flocken Schwefel von den Säuren abgeschieden würden, weil

bei seiner Bereitung ein Theil des Kali's sich mit dem Glase verbindet, wodurch der Schwefel der entsprechenden Säure sich auf einen anderen Theil des Schwefelkaliums wirft und es auf eine höhere Schwefelungsstufe bringt. — Die Auflösung des auf trockenem Wege bereiteten Schwefelkaliums enthält keine Spur von Schwefelsäure, und es giebt bei der Bereitung so viel Wasser, als dem Sauerstoff der Säure und des Kali's entspricht, woraus hervorgeht, dass es kein geschwefeltes Kali ist, und dass die, bei der gewöhnlichen Bereitung der Schwefelleber durch Zusammenschmelzen von Kali mit Schwefel gefundene Schwefelsäure nicht durch die Einwirkung des Wassers hervorgebracht werden kann. Diese Schwefelungsstufe verbindet sich mit Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und dem grössten Theil der elektronegativen Schwefelmetalle, Verbindungen, von denen unter den Schwefelsalzen des Kaliums die Rede sein wird. Es besteht aus 1 At. Kalium und 1 At. Schwefel, KS oder $\acute{K}$; sein At. wiegt 691,081, und es enthält in 100 Theilen: Kalium 70,89 und Schwefel 29,11.

Zweifach-Schwefelkalium wird erhalten, wenn man gesättigtes Wasserstoffsulfid-Schwefelkalium (Hydrothionkali), in Alkohol aufgelöst, der Luft aussetzt, bis dass die Flüssigkeit sich an der Oberfläche zu trüben anfängt, und dann die Auflösung im luftleeren Raume zur Trockne abdampft. Es schmilzt leicht und ist nach dem Gestehen orangefarben, aber nicht krystallinisch. Diese Verbindung entsteht, indem der Wasserstoff der Schwefelwasserstoffsäure sich auf Kosten der Luft oxydirt. Man nimmt eine alkoholische Auflösung, weil sie sich trübt, wenn der Schwefel sich zu säuren anfängt, was man in der wässrigen nicht bemerken kann. In diesem Schwefelkalium ist das Kalium mit doppelt so viel Schwefel verbunden, als in dem vorhergehenden, und wenn es oxydirt wird, so entsteht daraus zweifach oder saures schwefelsaures Kali. Es besteht aus 1 At. Kalium und 2 At. Schwefel, KS^2, was in 100 Theilen 54,91 Kalium und 45,09 Schwefel ausmacht.

Dreifach-Schwefelkalium wird in reinem Zustande erhalten, indem man so lange den Dampf von Schwefelkohlenstoff über glühendes kohlensaures Kali leitet, als sich noch

ein, durch Abkühlung condensirbares Gas entwickelt. Leichter, aber mit schwefelsaurem Kali vermischt, erhält man es, wenn 100 Th. gewöhnliches wasserfreies kohlensaures Kali mit 58,22 Theilen Schwefel, oder weniger, in einem gläsernen Gefässe bei anfangender Rothglühhitze so lange geschmolzen werden, bis alles durch das Entweichen des kohlensauren Gases verursachte Kochen aufgehört hat und die Masse nun ruhig fliesst. Dabei verbindet sich $\frac{1}{10}$ des angewandten Schwefels mit dem Sauerstoff von $\frac{3}{4}$ des angewandten Kali's zu Schwefelsäure, welche genau hinreicht, das rückständige $\frac{1}{4}$ des Kali's zu sättigen. Daher werden immer, wenn Hepar durch Schmelzen mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde auf trockenem Wege hervorgebracht wird, $\frac{3}{4}$ des angewandten Alkali's in Schwefelmetall verwandelt. Diese Verbindung ist während des Schmelzens schwarz und undurchsichtig, wird aber während des Erkaltens leberfarbig und der gewöhnlichen Hepar vollkommen ähnlich. Setzt man dem kohlensauren Kali weniger als 58 Theile Schwefel zu, so bleibt ein Theil von jenem unzerlegt, und mischt sich während des Schmelzens vollkommen mit dem Schwefelkalium, so dass sich dieses sowohl mit kohlensaurem, als mit schwefelsaurem Kali zusammenschmelzen lässt. Erhitzt man das Gemisch von diesem Schwefelkalium mit kohlensaurem Kali bis zum Weissglühen, so geräth es wiederum in's Kochen; es entwickelt sich kohlensaures Gas und der Schwefel verbindet sich mit dem Kalium, indem die vorhergehende niedrigere Schwefelungsstufe hervorgebracht wird. Dabei ist aber zu bemerken, dass gleichzeitig das Glas vom Kali angegriffen wird, und würde man den Versuch in metallenen Gefässen anstellen, so würde sich das Metall auf Kosten des Schwefelkaliums mit Schwefel verbinden, wodurch das zweite Schwefelkalium auf diese Weise nie rein erhalten werden kann. Im dritten Schwefelkalium ist das Kalium mit dreimal so viel Schwefel als im ersten verbunden, und es ist mit dem Superoxyd des Kaliums in der Zusammensetzung proportional, d. h. es besteht aus 1 Atom Kalium und 3 At. Schwefel, KS^3, oder in 100 Th. aus 44,80 Kalium und 55,20 Schwefel.

Vierfach - Schwefelkalium. Es entsteht, wenn man Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über glühendes schwefel-

saures Kali leitet so lange, bis kein kohlensaures Gas mehr gebildet wird. Es wird auch erhalten, wenn man kohlensaures Kali mit überschüssigem Schwefel zusammenschmilzt, und, nach Verjagung des Ueberschusses des letzteren, Schwefelwasserstoffgas über die noch glühende Hepar leitet, bis alles damit vermischte schwefelsaure Kali vom Gase zerlegt worden ist. Dieses Schwefelkalium gleicht im Aeusseren der gewöhnlichen Schwefelleber, und enthält 4mal so viel Schwefel wie das erste, d. h. es besteht aus 1 At. Kalium und 4 At. Schwefel, KS^4, oder in 100 Th. aus 37,84 Kalium und 62,16 Schwefel.

Fünffach - Schwefelkalium wird erhalten, indem man 100 Theile kohlensaures Kali mit wenigstens 94 Theilen Schwefel zusammenschmilzt. Die Verbindung geht schon bei der Hitze des schmelzenden Schwefels vor sich. Die Entbindung des kohlensauren Gases macht die geschmolzene Masse sehr geneigt, überzusteigen. War das kohlensaure Kali nicht vollkommen wasserfrei, so entbindet sich zugleich Schwefelwasserstoffgas mit dem kohlensauren Gase. Setzt man Schwefel in Ueberschuss zu, so wird dieser nach beendigter Vereinigung davon abdestillirt. Man erhält, wie zuvor gesagt, $\frac{1}{4}$ vom Kali in schwefelsaures Kali verwandelt, und $\frac{3}{4}$ davon bilden ein Schwefelkalium, worin das Metall mit 5mal so viel Schwefel wie im ersten verbunden ist. Dieses stellt die gewöhnliche Schwefelleber, *Hepar sulphuris*, dar. 100 Theile reines kohlensaures Kali geben $162\frac{1}{2}$ Theile Hepar, wovon 31,5 Theile schwefelsaures Kali und 131 Theile Schwefelkalium im Maximum sind. Will man dieses Schwefelkalium frei von Schwefelsäure bekommen, so braucht man nur irgend eine von den niedrigeren, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff erhaltenen, Schwefelungsstufen noch einmal mit überschüssigem Schwefel in Destillirgefässen zu schmelzen, bis dass der Ueberschuss von Schwefel fort ist. — Durch Schmelzung lässt sich dieses Schwefelkalium nicht mit mehr Schwefel verbinden; denn wenn man beide zusammenschmilzt und nachher ruhig stehen lässt, so scheiden sie sich, und der Schwefel sammelt sich oben in einer scharf abgesonderten Schicht an. Dieses Schwefelkalium hat eine dunkle Leberfarbe, die zu seinem älteren Namen Veranlassung gab. Es zieht aus der Luft Feuchtig-

keit an, und riecht dabei schwach nach Schwefelwasserstoff, was von der Einwirkung des kohlensauren Gases herrührt. In Wasser ist es nach allen Verhältnissen löslich; durch Concentration der Lösung im luftleeren Raum kann es nicht zum Krystallisiren gebracht werden; eben so löst es sich in Alkohol, wobei aber sein Gehalt an schwefelsaurem Kali ungelöst bleibt. In nicht vollkommen verstopften Gläsern aufbewahrt, wird es nach und nach auf der Oberfläche weiss gefärbt, indem es durch Oxydation, wie ich unten zeigen werde, verändert wird. Säuren entbinden daraus Schwefelwasserstoff, und scheiden einen weissen Schwefel (*Sulphur praecipitatum*) davon ab. Wird eine Auflösung von diesem Schwefelkalium in eine nicht allzu sehr concentrirte Chlorwasserstoffsäure nach und nach gegossen, so scheidet sich das öläluliche Wasserstoffsupersulfür, dessen ich schon Seite 218 gedacht habe, ab. Alle Metalle, welche man mit diesem Schwefelkalium bei einer hinlänglich hohen Temperatur erhitzt, entziehen ihm seinen Ueberschuss von Schwefel, werden geschwefelt und verbinden sich mit dem ersten Schwefelkalium. Das Schwefelkalium im Maximum wird als Arzneimittel angewandt. Es besteht aus 1 At. Kalium und 5 At. Schwefel, KS^5, oder in 100 Th. aus 32,75 Kalium und 67,25 Schwefel.

Ausser diesen 5 Schwefelungsstufen lassen sich noch zwei andere hervorbringen. Die eine liegt zwischen dem Dreifach- und dem Vierfach-Schwefelkalium. Sie entsteht, wenn man über glühendes schwefelsaures Kali so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, als noch durch die gegenseitige Einwirkung des Gases und des Salzes Wasser gebildet wird. Nach dem Erkalten ist dieses Schwefelkalium durchsichtig und von schöner weinrother Farbe. Es enthält $3\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel wie das erste. Bei seiner Bildung wird stets mit dem Wasser zugleich Schwefel abgeschieden, was nach beendigter Zersetzung des Salzes aufhört. Offenbar ist daher diese Verbindung eine bestimmte, weil sich sonst wohl aller Schwefel des zersetzten Gases mit dem Kalium verbinden würde. Ich lasse es aber unentschieden, ob dieses Schwefelkalium eine eigenthümliche Schwefelungsstufe sei, oder eine Verbindung von zwei anderen, z. B. der zweiten und der fünften, in einem solchen Ver-

hältniss, dass beide gleich viel Kalium enthalten, also $KS^2 + KS^5$, wie wir auch bei anderen Metallen Verbindungsverhältnisse werden kennen lernen.

Die andere Schwefelungsstufe liegt zwischen dem Vierfach- und dem Fünffach-Schwefelkalium, und scheint aus diesen beiden in einem solchen Verhältniss zusammengesetzt, dass sie beide dieselbe Menge Kalium enthalten, nämlich $KS^4 + KS^5$. Sie wird gebildet, wenn man ein Gemenge von Vierfach-Schwefelkalium mit Schwefel in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas glüht, so lange, als noch Schwefel abdestillirt. Es enthält $4\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel als das erste.

Wir haben also hier nicht weniger als 7 Schwefelungsstufen des Kaliums kennen gelernt, in welchen sich der Schwefel wie 1, 2, 3, $3\frac{1}{2}$, 4, $4\frac{1}{2}$, und 5, oder wie 2, 4, 6, 7, 8, 9 und 10 verhält. Ob die, welche in der letzteren Reihe 3 und 5 entsprechen, existiren oder nicht, ist noch unentschieden.

Wenn das Schwefelkalium in Wasser aufgelöst wird, so kann es sich entweder ganz unverändert auflösen, oder das Kalium wird auf Kosten des Wassers in Kali verwandelt, und der Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefel und bleibt als Schwefelwasserstoff in Verbindung mit dem Kali. Ich habe schon bei den Wasserstoffsäuren angeführt, dass die Erfahrung nicht entscheidet, welche von diesen beiden Ansichten die wahre ist. Wir haben aber der ersteren, nach welcher die Wasserstoffsäuren durch Basen zersetzt werden und folglich das Schwefelkalium sich unzersetzt in Wasser auflöst, den Vorzug gegeben, und dieser Vorzug scheint bestimmt hier deutlicher als bei irgend einer anderen wasserstoffsauren Verbindung; denn im entgegengesetzten Falle müssten wir wohl annehmen, dass es eben so viele Schwefelwasserstoffsäuren gebe, als das Kalium Schwefelungsstufen hat, und jedes elektronegative Schwefelmetall, das mit dem ersten Schwefelkalium eine in Wasser auflösliche Verbindung darstellt, würde dabei auch eigene Wasserstoffsäuren bilden, die aus einem elektronegativen Metall, Schwefel und Wasserstoff zusammengesetzt wären. Alle dergleichen Erklärungen, deren Richtigkeit noch nicht erwiesen ist, vermeiden wir, wenn wir die Auflöslichkeit der verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums in Wasser ohne

alle Veränderung annehmen; und diese Auflöslichkeit in einer oxydirten Flüssigkeit hat gar nichts gegen sich, da wir aus dem Vorhergehenden wissen, dass das Schwefelkalium sowohl mit schwefelsaurem als mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen werden kann. Ja, wir finden bei den Löthrohrversuchen, dass sehr kleine Mengen von Schwefelkalium, oder von Schwefelnatrium, mit gewöhnlichem Glase zusammengeschmolzen werden können und dem Glase ihre Farbe ertheilen.

Schwefelkalium kann ferner sowohl durch Schmelzen als durch Kochen des Kalihydrats mit Schwefel hervorgebracht werden. Im ersten Fall, wenn man krystallisirtes Kalihydrat bei gelinder Hitze mit einer Menge Schwefel schmilzt, die zu seiner Sättigung nicht hinreicht, wird der Schwefel mit Gasentbindung aufgelöst. Das Aufbrausen wird nur durch entweichende Wasserdämpfe verursacht. Es scheidet sich eine Menge eines weissen Salzes ab, welches auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse schwimmt. Die geschmolzene Masse ist gelblich, wird aber während des Erstarrens mehr oder weniger roth, je nachdem der Ueberschuss von Kali grösser oder geringer ist. Diese Farbe zeigt, dass hier das erste Schwefelkalium gebildet worden ist, und dass der Schwefel das Kali, aber nicht das Wasser, zersetzt hat; denn wäre hier ein Wasserstoffsulfid-Schwefelkalium entstanden, so wäre die geschmolzene Masse farblos. Das auf der Oberfläche des geschmolzenen Gemisches schwimmende Salz ist unterschwefligsaures Kali. Es ist durch Versuche ausgemittelt, dass bei der Bildung von Schwefelkalium nie ein schwefligsaures Salz entsteht.

Wenn man Schwefel mit einer kaustischen Kalilauge kocht, so wird der Schwefel aufgelöst, die Flüssigkeit wird gelb und enthält nun ein Gemenge von unterschwefligsaurem Kali mit Schwefelkalium. Auch die geringste Menge von Schwefel färbt die Auflösung; es scheint also, als ob bei der Auflösung des Schwefels in einer Kalilauge mit überschüssigem Kali nicht das erste Schwefelkalium gebildet würde, sondern eine höhere Schwefelungsstufe; aber welche, hat man durch Versuche nicht bestimmen können. Kocht man die Lauge mit mehr Schwefel, als sie aufzulösen im Stande ist, so bekommt man das höchste Schwefelkalium; $\frac{2}{3}$ des Kali's sind in Schwefelkalium verwandelt, und $\frac{1}{3}$ davon hat

sich mit einer Menge unterschwefliger Säure verbunden, die 2mal so viel Sauerstoff enthält, als das Kali. Wird eine kochende, concentrirte Auflösung von diesem Schwefelkalium in ein flaches Gefäss ausgegossen, so trübt sie sich stark und setzt Schwefel ab, nicht weil sie abgekühlt wird, sondern durch Einfluss der Luft, die einen Theil des Schwefelkaliums in unterschwefligsaures Kali verwandelt, wodurch der damit verbundene überschüssige Schwefel abgeschieden wird. Wird die Auflösung in dem verschlossenen Gefässe, worin sie gemacht worden ist, abgekühlt, so erhält sie sich unverändert. Ob sie durch Abdampfung, beim Ausschluss der Luft, zur Krystallisation gebracht werden kann, scheint nicht untersucht zu sein.

Das höchste Schwefelkalium ist, wie schon erwähnt wurde, im Alkohol auflöslich. Die Auflösung kann durch Kochen mehr Schwefel auflösen; es ist aber nicht bestimmt, ob zufolge der Bildung einer noch höheren Schwefelungsstufe, oder nur durch das Auflösungsvermögen des Alkohols. Die gesättigte Auflösung, mit Wasser gemischt, trübt sich und lässt Schwefel fallen.

Wenn eine Auflösung von Schwefelkalium in Wasser der Luft ausgesetzt wird, so oxydirt sich gleichzeitig das Kalium und der Schwefel zu unterschwefligsaurem Kali, in welchem Säure und Basis gleiche Menge Sauerstoff enthalten. Das Einfach- und Doppel-Schwefelkalium sind die einzigen, welche sich dabei nicht trüben, alle übrigen lassen den überschüssigen Schwefel fallen, und bilden, so wie selbst das Doppel-Schwefelkalium, ein unterschwefligsaures Salz, in welchem die Säure doppelt so viel Sauerstoff wie die Basis enthält. Ist die Flüssigkeit sehr concentrirt, so krystallisirt dasselbe allmählig in farblosen Krystallen heraus. Der Schwefel, welchen die Flüssigkeit mehr enthält, als zur Bildung des unterschwefligsauren Salzes erforderlich ist, schlägt sich nach und nach pulverförmig nieder. Eine Auflösung von Schwefelkalium in Alkohol, in einer lose bedeckten Flasche hingestellt, setzt an der Oberfläche der Flüssigkeit unterschwefligsaures Kali in farblosen Krystallen ab, bis dass endlich der Alkohol mit dem abgeschiedenen Schwefel so gesättigt ist, dass er nichts mehr davon aufzulösen vermag, in welchem Falle dann Schwefel und Salz zusammen

krystallisiren. Hat man das zweite oder dritte Schwefelkalium in recht starkem Alkohol aufgelöst, so bekommt man viel krystallisirtes Salz, ehe noch der Schwefel anfängt abgeschieden zu werden.

Phosphorkalium. Kalium, mit Phosphor in Stickgas, Wasserstoffgas oder im luftleeren Raume erhitzt, verbindet sich damit unter Feuererscheinung. In Phosphorwasserstoffgas erhitzt, entzündet sich das Kalium und brennt, verbindet sich dabei mit dem Phosphor und hinterlässt reines Wasserstoffgas. Die Verbindung ist mit Ueberschuss an Phosphor dunkel chocolatenbraun und ohne Metallglanz. Schon im I. Th. wurde eine Bereitungsart des Phosphorkaliums angeführt, die darin besteht, dass man beide Körper unter Steinöl zusammenschmilzt; im Augenblicke der Vereinigung geräth das Steinöl in heftiges Kochen in Folge der freiwerdenden Wärme, und das entstandene Phosphorkalium bildet eine dunkelgelbe, aufgequollene Masse, die sich nicht vollständig von dem in ihre Zwischenräume eingesogenen Oel befreien lässt, wiewohl der grösste Theil allerdings durch Pressen zwischen Löschpapier entfernt wird. Erhitzt man, nach H. Rose, das Phosphorkalium in einem Strom von Wasserstoffgas, bis aller überschüssige Phosphor ausgetrieben ist, so krystallisirt es beim Erkalten. Im Augenblicke der Krystallisation kocht es auf, als ob sich ein Gas daraus entwickelte, welche Erscheinung beim jedesmaligen Schmelzen und Erstarren von Neuem eintritt. Nach dem völligen Erkalten besitzt die Masse Metallglanz und die Farbe des japanischen Kupfers. Je nach den verschiedenen Verhältnissen der Bestandtheile entzündet es sich entweder sogleich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, oder erst beim Erwärmen, und verbrennt zu phosphorsaurem Salz. In Wasser oxydirt es sich, bisweilen mit Explosion, und entwickelt ein, sich nicht von selbst entzündendes Phosphorwasserstoffgas. Die Auflösung enthält unterphosphorigsaures Kali ohne Spur von phosphorsaurem. Man hat noch nicht die verschiedenen Verhältnisse, in welchen sich Kalium mit Phosphor verbinden kann, so wie die unterscheidenden Charaktere der verschiedenen Verbindungsgrade, untersucht. Wird Kalium bei einer höheren Temperatur mit verglaster Phosphorsäure behandelt, so erhält man nach Gay-Lussac und Thénard eine rothe

Masse, welche eine von diesen Verbindungen zu enthalten scheint. Dagegen kann kein Phosphorkalium erhalten werden, wenn Phosphor mit Kalihydrat behandelt wird, weil sich dabei Phosphorwasserstoffgas entwickelt und unterphosphorigsaures Kali bildet.

Kohlenkalium. Ich habe erwähnt, dass bei der Destillation des auf Brunner's Art bereiteten Kaliums ein schwarzer, kohliger Körper in der Retorte zurückbleibe. Dieser ist wahrscheinlich Kohlenstoffkalium im Maximum von Kohlenstoff-Gehalt. In Wasser geworfen, wird er mit Aufbrausen zersetzt, und wird er bloss schwach befeuchtet, so entzündet er sich und brennt. Uebergiesst man ihn in der Retorte, bevor er herausgenommen wird, mit Steinöl, so kann man ihn vor dem Einfluss der Luft und ihrer Feuchtigkeit schützen. Wird er dann in Wasser geworfen, so sinkt er darin unter, entwickelt Kohlenwasserstoffgas, und wird dadurch mechanisch emporgehoben. Die Flüssigkeit sättigt sich theils mit kohlensaurem, theils mit anderen kohlenstoffhaltigen Materien verbundenem Alkali, und es bleibt Kohle unaufgelöst. Der schwarze, nicht metallische Theil, welcher bei Darstellung des Kaliums nach Brunner's Methode mit übergeht und dazu beiträgt, das Ableitungsrohr zu verstopfen, scheint ebenfalls ein ähnliches Kohlenstoffkalium zu enthalten. Diese Masse sinkt in Wasser unter, zersetzt dasselbe mit Heftigkeit und entzündet sich, wenn sie durch das sich entwickelnde Gas auf die Oberfläche des Wassers gehoben wird. Die hierdurch entstehende Auflösung ist dunkelgelb, undurchsichtig und hinterlässt Kohle. Das nach Brunner's Methode erhaltene metallische Kalium giebt, wenn es sich auf Kosten des Wassers ohne Zutritt von Luft oxydirt, kein kohlensaures Kali, und das dabei sich entwickelnde Wasserstoffgas ist rein und frei von allem Kohlenstoffgehalt. Die mit dem Kalium verbundene Kohle, welche bei der Destillation zurückbleibt, geht folglich bei der Auflösung eine Verbindung anderer Art ein.

Borkalium. Ob dieses existire oder nicht, ist noch nicht mit Sicherheit ausgemittelt. Wenn man Borsäure mit Kalium reducirt, so erhält man eine braune Masse, welche in Berührung mit Wasser Wasserstoffgas entwickelt; wahrscheinlich rührt

dieses von einem Antheile Kalium her, welchen der Bor zurückgehalten hat.

Kieselkalium wird ebenfalls bei der Reduction der Kieselsäure erhalten. Es ist eine braune, zusammengesinterte, nicht metallische Masse, welche das Wasser mit Wasserstoffgas-Entwickelung und mit Hinterlassung von Kiesel zersetzt. Enthält die Verbindung einen Ueberschuss an Kalium, so löst sich sowohl Kalium als Kiesel auf Kosten des Wassers zu kieselsaurem Kali auf.

Legirungen von Kalium mit anderen Metallen. Sie können am leichtesten erhalten werden, wenn saures weinsaures Kali mit den fein vertheilten Metallen genau gemischt und in einem unvollkommen verkitteten Tiegel, eine oder einige Stunden lang, einer strengen Hitze ausgesetzt wird. Je mehr das Metall geneigt ist, eine Säure zu bilden, um so besser gelingt der Versuch, und die Verbindung ist feuerbeständiger als ein jedes der Metalle für sich. Diese Operation gelingt am besten mit Antimon, nächst diesem mit Zinn, Wismuth und Blei. Tellursaures Kali, mit Kohle allein behandelt, giebt Tellurkalium. Die meisten Metalle können mit Kalium direct zusammengeschmolzen werden, und diese Legirungen von Kalium und Metallen werden in Wasser zersetzt, das Kalium wird in Kali verwandelt, und das Metall bleibt schwammig zurück. Mit Quecksilber giebt Kalium ein krystallisirendes Amalgam, welches $1\frac{1}{2}$ Procent Kalium enthält. Wird 1 Theil Kalium mit 2 Theilen Quecksilber dem Volumen nach, d. i. 1 Theil mit 44 Theilen dem Gewicht nach, vermischt; so geschieht die Verbindung mit starker Entwickelung von Hitze, und das kalt gewordene Amalgam ist hart und hat das Ansehen von Silber. Wenn die Menge des Quecksilbers mehr als 100 Theile gegen 1 Theil Kalium beträgt, so ist das Amalgam flüssig; aber es kann durch Destillation in Wasserstoffgas concentrirt werden. Die Quecksilberverbindung bekleidet sich in trockener Luft mit einer graubraunen, geborstenen Rinde, welche aus Kaliumsuboxyd und Quecksilberoxydul besteht. Wird sie mit Wasser angefeuchtet, so wird dieses mit Heftigkeit zersetzt; es bildet sich Kali und rothes Quecksilberoxyd, wenn das Amalgam viel Kalium enthielt, sonst giebt es nur Quecksilberoxydul. Wenn ein Amalgam von Kalium in Wasser ge-

worfen wird, so bildet sich Kali mit Entwickelung von Wasserstoffgas, und das Quecksilber bleibt rein zurück. Das Amalgam von Kalium löst andere Metalle auf, und amalgamirt sogar die Oberfläche von Eisen und Platin, welche sonst vom Quecksilber wenig oder gar nicht angegriffen werden. Die übrigen Verbindungen werde ich, so viele deren bekannt sind, bei den einzelnen Metallen anführen.

2. Natrium (*Sodium*).

Das Natrium kommt in der Natur meist als Chlornatrium vor, welches im gewöhnlichen Leben Kochsalz genannt wird, in grosser Menge im Meerwasser enthalten ist, und auf dem festen Lande hier und da Lager bildet, aus welchen es, unter dem Namen Steinsalz, gebrochen wird.

Die Methoden, durch welche Natrium aus Natronhydrat dargestellt wird, sind denen der Darstellung von Kalium aus Kalihydrat vollkommen gleich. Es wird jedoch weniger leicht durch Zersetzung im Flintenlauf erhalten, weil es weniger flüchtig ist; nach dieser Methode wird es gleich vollkommen rein erhalten, und Thénard hat gefunden, dass, wenn das Natronhydrat vor dem Versuche mit wenigen Antheilen Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, die Zerlegung weit leichter vor sich geht. Man zieht das Kalium dadurch aus, dass das Metall in einem offenen Gefässe mit rectificirtem Terpenthinöl oder Steinöl übergossen wird, welches das Kalium in wenigen Tagen auflöst, und das Natrium in geschmeidigem Zustande allein zurücklässt. Nach Hermann's Angabe lässt sich das Natrium nach der Brunner'schen Methode aus weinsaurem Natron und Kohle eben so leicht, wenn nicht leichter als das Kalium, darstellen, ohne dass man dabei weinsaures Kali zuzusetzen braucht.

Das Natrium ist weiss und dem Silber ähnlich. Es ist weicher und geschmeidiger, als die übrigen gewöhnlichen Metalle. Es lässt sich mit der grössten Leichtigkeit zu dünnen Blättern auspressen, und behält seine Geschmeidigkeit sogar beim Gefrierpunkt. Davy fand sein eigenthümliches Gewicht $= 0{,}9348$. Thénard und Gay-Lussac geben es bei $+15^{\circ}$, zu 0,972 an. Es erweicht bei $+50^{\circ}$, und ist bei $+90^{\circ}$ vollkommen flüssig; aber es wird nicht bei der Hitze

verflüchtigt, die gewöhnlich zum Schmelzen des Glases erforderlich ist.

Es wird in der Luft langsam oxydirt, und überzieht sich mit einer Rinde von Natron. Die Oxydation wird zwar durch Wärme vermehrt; aber das Metall entzündet sich erst, wenn es dem Glühen nahe kommt. Während der Verbrennung wirft es brennende Funken umher. Auf Wasser wird es mit Heftigkeit zu Natron oxydirt, aber ohne sich zu entzünden; doch wirft es bisweilen glühende Funken aus. Wird es mit ganz wenig Wasser angefeuchtet, so erhitzt es sich leicht bis zur Entzündung. Natrium hat zum Sauerstoff weniger Verwandtschaft als Kalium, aber es zersetzt die meisten anderen oxydirten Körper.

Das Atom des Natriums wiegt 290,897 und wird durch Na vorgestellt.

Das Natrium hat, gleich dem Kalium, drei Oxydationsstufen:

1) *Das Suboxyd* wird auf dieselbe Weise wie das vom Kalium erhalten, und es ist ihm, seinem Ansehen und seinen Charakteren nach, vollkommen ähnlich. Wahrscheinlich enthält es bloss halb so viel Sauerstoff, als das Alkali.

2) *Das Alkali Natron* kommt in der Natur sparsamer als das Kali vor, theils mit Kieselsäure vereinigt in Mineralien, und theils mit einigen organischen Stoffen in den Körpern der Thiere und Pflanzen. Wenn man das Kali am meisten in den Pflanzen antrifft, so findet man dagegen das Natron mehr im thierischen Organismus. Es wurde früherhin, wie schon erwähnt, auch Mineralalkali genannt; die französischen und englischen Chemiker nennen es Soda, welche Benennung von den Deutschen und Schweden aber nur für die im Handel vorkommende rohe Soda gebraucht wird.

Das Natron kann im wasserfreien Zustande und als Hydrat erhalten werden.

Wasserfreies Natron wird auf dieselbe Art, wie wasserfreies Kali erhalten, welchem es auch in seinen äusseren Charakteren gleicht, es ist aber schwerer schmelzbar und weniger flüchtig. Es besteht aus 1 Atom Natrium und 1 At. Sauerstoff, $\dot{Na}$; sein Atom wiegt 390,897, und es enthält in 100 Th. 74,42 Th. Natrium und 25,58 Th. Sauerstoff, oder 100 Theile Natrium sind mit 34,372 Th. Sauerstoff verbunden.

Natronhydrat. Bei Beschreibung desselben werde ich, wie beim Kalihydrat, mit dem Materiale anfangen, woraus es gewonnen zu werden pflegt. Am häufigsten gewinnt man es aus einigen Pflanzen, die man zu diesem Behufe an dem Meeres-Strande anpflanzt. Die meisten davon gehören zu den Geschlechtern Salicornia und Salsola, und hauptsächlich wird die Salsola Soda und Salsola Kali dazu benutzt. In diesen Pflanzen ist das Natron mit einem Pflanzenstoffe verbunden, und es wird wahrscheinlich zufolge des Vegetations-Prozesses von dem Chlor in dem Kochsalze des Meerwassers abgeschieden. Man erhält es auch aus mehreren Arten von Algen, in welchen es jedoch mit mehreren fremden Stoffen verunreinigt ist.

Die Asche dieser Seepflanzen, die beim Verbrennen zu grossen Stücken zusammenbäckt, wird unter dem Namen Soda aus dem südlichen Europa und von den afrikanischen Küsten am Mittelmeere zu uns gebracht. Sie enthält, ausser kohlensaurem Natron, einen Antheil Schwefelnatrium, schwefelsaures Natron, Kochsalz, kohlensaures und schwefelsaures Kali und eine unlösliche erdige Asche. Die Asche, welche man aus den Algen gewinnt und die meist in Frankreich und Holland bereitet wird, kommt unter dem Namen Varec oder Kelp in den Handel. Sie enthält weniger Natron als die Soda, und ist nicht nur mit den eben angegebenen Unreinigkeiten in grosser Menge gemengt, sondern enthält auch noch Jodnatrium. Das Natron wird aus beiden durch dasselbe Reinigungs-Verfahren, wie das Kali aus der Pottasche, erhalten, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Lauge, wenn in der gewöhnlichen Luftwärme nichts mehr daraus anschiesst, in der Kälte von 0^0 oder einige Grade darunter, grosse regelmässige Krystalle von kohlensaurem Natron absetzt. Die zurückbleibende, nicht krystallisirende Flüssigkeit wird dann von Neuem abgedunstet, wo die Salze beim Abkühlen abermals anschiessen, und dann, wenn sie wieder erkältet wird, noch mehr Natron krystallisirt. Dieses wird so oft wiederholt, als noch Natron anschiesst. Dieses krystallisirte Natron ist reiner als das auf gleiche Weise gereinigte Kali; es muss indessen noch mehrere Male aufgelöst und durch Abdunsten wieder zum Krystallisiren gebracht werden, um es recht rein

zu erhalten. Es wird auf die Weise, wie das Kali, mit Kalk ätzend gemacht; es erfordert aber 1 Theil über Feuer getrocknetes Salz 2 Theile Kalkerde.

Man erhält es auch, wenn man schwefelsaures Natron (Glaubersalz) durch reines Aetzkali zerlegt. 1000 Th. Glaubersalz in klaren Krystallen erfordern zu ihrer völligen Zerlegung 254 Th. geschmolzenes Aetzkali. Dabei vereinigt sich das Kali mit der Schwefelsäure zu einem weniger leichtlöslichen Salze, welches nach hinreichender Abdampfung ohne Schwierigkeit krystallisirt. Das ätzende Natron, aus dessen Auflösung kein schwefelsaures Kali mehr anschiesst, enthält noch einen geringen Antheil davon, und wird davon gereiniget, wenn man es bis zur Honigdicke abdampft und dann in Alkohol auflöst, welcher das Kalisalz ungelöst zurücklässt. Die alkoholische Auflösung wird mit wenig Wasser gemengt, der Alkohol abgedampft, und die Masse dann in einem Gefässe von Silber oder polirtem Eisen bis zur Trockenheit eingekocht. Man thut wohl, bei dieser Operation einen geringen Ueberschuss von schwefelsaurem Natron anzuwenden, weil das Aetznatron sonst leicht von einem Antheile ätzenden Kali's begleitet wird.

Das Natronhydrat ist dem Kalihydrat sehr ähnlich, und kann nicht durch blosses Erhitzen vom Wasser befreit werden. In sehr hoher Temperatur schmilzt es, raucht und verflüchtigt sich. In Wasser und in Alkohol ist es nach allen Verhältnissen löslich. Aus seiner concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt es bei starker Kälte in 4seitigen Tafeln, die bei Erhöhung der Temperatur wieder schmelzen. Ihr Wassergehalt ist nicht untersucht. Das geschmolzene Hydrat besteht aus 1 Atom Natron und 1 Atom Wasser, $\dot{Na}\dot{H}$ und enthält $22\frac{1}{3}$ Procent Wasser. Der Luft ausgesetzt, wird es anfangs feucht, nach einigen Tagen aber wieder trocken. Mit dem Kali geschieht diess erst nach einigen Monaten. Die Ursache dieses Unterschiedes liegt darin, dass das Natron mit Kohlensäure ein trockenes verwitterndes Salz giebt, das Kali hingegen unter gleichen Verhältnissen zerfliesst.

Da es von grossem Nutzen ist, den Gehalt einer Natronauflösung an wasserfreiem Natron ohne Einkochen zu bestimmen, so rücke ich hier **Dalton's** Tabelle ein:

Spec.

Spec. Gewicht der Lösung.	Natrongehalt in Procent.	Spec. Gewicht der Lösung.	Natrongehalt in Procent.
2,00	77,8	1,40	29,0
1,85	63,6	1,36	26,0
1,72	53,8	1,32	23,0
1,63	46,6	1,29	19,0
1,56	41,2	1,23	16,0
1,50	36,8	1,18	13,0
1,47	34,0	1,12	9,0
1,44	31,0	1,06	4,7

3) *Das Superoxyd* erhält man, wenn Natrium auf einer Scheibe von Silber oder geschmolzenem Chlornatrium bis zum Glühen in Sauerstoffgas erhitzt wird; aber es wird nicht durch Schmelzen mit salpetersaurem Natron gebildet. Es hat eine schmuzig-grüngelbe Farbe, und schmilzt nicht so leicht, wie das Kaliumsuperoxyd, mit welchem es übrigens gleiche Verhältnisse theilt. Das Natriumsuperoxyd besteht aus 2 Atomen Natrium und 3 At. Sauerstoff, Na^2O^3 oder $\dddot{\overline{Na}}$; das Metall nimmt darin $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff wie im Natron auf, und es besteht in 100 Theilen aus 65,98 Th. Natrium und 34,02 Th. Sauerstoff.

Zum *Schwefel*, zum *Phosphor* und zu den *Metallen* verhält sich das Natrium eben so wie das Kalium.

Auf dem nassen Wege lässt sich das *Einfach-Schwefelnatrium* nach derselben Methode, die ich für das Schwefelkalium angegeben habe, darstellen. Nach hinlänglicher Concentration krystallisirt es in rechtwinkligen vierseitigen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung. Geschmack und Verhalten zu Lackmus hat es mit dem Schwefelkalium gemein. In einer Retorte erhitzt, schmelzen die Krystalle in ihrem Krystallwasser, und nachdem dieses entwichen ist, bleibt das Schwefelnatrium als eine weisse Masse übrig. Beim Glühen wird es gelblich, dadurch, dass sich durch Einwirkung des Glases vom Gefässe Natron und Zweifach-Schwefelnatrium bildet. In der Luft werden die Krystalle an der Oberfläche feucht, verwandeln sich aber dabei so schnell in unterschwefligsaures Natron, dass sie nicht Zeit behalten, zu zerfliessen. In Alkohol sind sie weit weniger löslich als in Wasser, und können daher mit jenem abgewaschen werden. Auch schlägt

Alkohol das Schwefelnatrium aus seiner concentrirten Auflösung in fester Form nieder, löst es aber, in grösserer Menge zugesetzt, wieder auf.

Das Schwefelnatrium besteht aus 1 Atom Natrium und 1 At. Schwefel, $\overset{,}{Na}$; sein Atom wiegt 492,062, und es enthält, in 100 Theilen, 59,12 Natrium und 40,88 Schwefel.

Das Natrium wird von Quecksilber in grösserer Menge aufgelöst als das Kalium. In Verbindung mit Kalium ist es flüchtiger als für sich allein. Diese Verbindung schmilzt leichter als Natrium. 1 Theil Kalium mit 3 bis 10 Theilen Natrium ist bei 0° flüssig, aber mit Eis abgekühlt, krystallisirt es und wird spröde. Im Allgemeinen ist diese Legirung in allen Proportionen spröde, silberweiss und krystallinisch. Die Verbindung von 10 Theilen Kalium mit 1 Theil Natrium schwimmt auf destillirtem Steinöl. Bei der Darstellung von Natrium beobachtet man den Zeitpunkt, wo das in Terpenthinöl gelegte Metallgemisch geschmeidig wird, und schliesst es sogleich in verschlossene Gefässe unter Steinöl ein, weil dann der ganze Gehalt von Kalium oxydirt ist.

3. Lithium.

Dieses Metall wird durch die reducirende Kraft der elektrischen Säule aus Lithionhydrat erhalten, und es soll, nach Davy's Versuchen, den vorhergehenden ähnlich sein. Es lässt sich nur schwer mit Quecksilber zum Amalgam vereinigen, wenn dieses als negativer Leiter angewandt wird, und es ist noch nicht geglückt, dasselbe, wie Kalium und Natrium, durch Reduction mit Eisen oder Kohle darzustellen.

Das Atom des Lithiums wiegt 80,375 und wird mit L bezeichnet. Es ist unter allen Basen bildenden Körpern das leichteste.

Vom Lithion kennen wir nur eine einzige Oxydationsstufe, nämlich das Alkali.

Das Alkali *Lithion* wurde im Jahr 1817 von Aug. Arfwedson bei der Analyse einiger Mineralien aus der Eisengrube auf Utö, nämlich des Petalits, Spodumens, edlen Turmalins, entdeckt, und es ist nachher im Amblygonit, Lepidolith (einer Glimmerart), und selbst auch in einigen böhmischen Mineralwassern, wiewohl immer nur als grosse Seltenheit, gefunden worden. Der Name Lithion wurde von dem griechi-

schen Worte *litheios* (steinern) abgeleitet, weil dieses Alkali ausschliesslich im Mineralreich vorkommt.

Petalit und Spodumen sind beide kieselsaure Doppelsalze von Thonerde und Lithion, von welchen ersterer 5,76 Procent, und letzterer 8,85 Procent Lithion enthält.

Man erhält das Lithion aus diesen Mineralien (ausser der gewöhnlichen analytischen Methode durch Glühen mit kohlensaurem Baryt), wenn man dieselben im steinernen Mörser zum feinsten Pulver reibt, hierauf schlämmt und mit dem doppelten Gewichte kaustischer Kalkerde gut vermischt und einem heftigen Glühfeuer aussetzt. Die gebrannte Masse wird in Salzsäure aufgelöst, nachher mit Schwefelsäure zur Sättigung der Kalkerde vermischt, und zur Trockne abgedampft. Wenn sie einen Ueberschuss an Schwefelsäure enthalten sollte, so wird dieser durch Hitze verjagt. Die trockne Gypsmasse wird zerstossen und mit Wasser digerirt. Dieses löst schwefelsaures Lithion mit schwefelsaurer Thonerde und etwas Gyps auf. Die Auflösung wird mit kohlensaurer Kalkerde (Kreide) zur Fällung der Thonerde digerirt, und nachher der noch rückständige Kalkgehalt durch oxalsaures Ammoniak ausgefällt. Die durchgeseihte Flüssigkeit dampft man bis zur Trockene ab, und glüht das Salz, welches jetzt schwefelsaures Lithion ist.

Um das Lithion daraus abzuscheiden, wird das Salz in Wasser aufgelöst und mit essigsaurem Baryt (oder auch mit essigsaurem Bleioxyd) niedergeschlagen, dann das essigsaure Salz bis zur Trockenheit abgedampft und so lange gebrannt, bis die Essigsäure zerstört ist, wo sodann kohlensaures Lithion zurückbleibt, das mit kohlensaurem Baryt (welcher von dem in Ueberschuss zugesetzten essigsauren Baryt herrührt) gemengt ist. Bedient man sich des essigsauren Bleioxyds zum Niederschlagen, so muss der Ueberschuss des zugesetzten Bleisalzes, nach dem Filtriren der Flüssigkeit, durch Schwefelwasserstoffgas oder durch kohlensaures Ammoniak gefällt werden.

Ein anderes, aber weit umständlicheres Verfahren zur Bereitung des Lithions besteht darin, dass man den Spodumen mit Kali brennt, dann in salzsäurefreier Salpetersäure auflöst, zur Gallerte abdampfen und vollends eintrocknen lässt. Die Thon- und Kalkerde werden mittelst kohlensauren Ammo-

niaks niedergeschlagen, das Salz aber wird bis zur Trockenheit abgedampft und dann mit Kohlenpulver verpufft. Das kohlensaure Kali wird hierauf mit Wasser ausgezogen, wobei das kohlensaure Lithion, als das schwerlöslichste, zurückbleibt, oder wenn alles zusammen aufgelöst wird, kann nachher das kohlensaure Lithion durch Abdampfen in fester Gestalt abgesondert werden.

Die Kennzeichen dieses Alkali's sind folgende: Im kohlensauren Zustande ist es sehr schwer löslich, und muss ganz fein gerieben und mit vielem Wasser gekocht werden, wenn es sich darin auflösen soll.

Die Auflösung schmeckt und reagirt stark alkalisch. Wird dieselbe mit Kalkerdehydrat gekocht, so erhält man ätzendes Lithion, welches denselben brennenden Geschmack, wie ätzendes Natron und Kali, besitzt. Nach dem Abdampfen der Auflösung bleibt eine Salzmasse zurück, welche *Lithionhydrat* ist, und schon bei schwacher Glühhitze schmilzt. Erkaltet ist es im Bruche krystallinisch und wird an der Luft nicht feucht. Es löst sich im Wasser nur in geringer Menge auf, jedoch mehr als das kohlensaure Lithion.

Das Lithion muss, sowohl im ätzenden als im kohlensauren Zustande, im Silbertiegel geschmolzen werden, weil das Platin, selbst vom kohlensauren Salze, stark angegriffen wird, so dass sich die Anwesenheit des kohlensauren Lithions gewöhnlich dadurch zu erkennen giebt, dass der Platintiegel oberhalb der geschmolzenen Masse, wo er von der Luft getroffen wird, stark anläuft.

Das Lithion ist noch nicht in wasserfreiem Zustande dargestellt worden. Es besteht aus 1 Atom Lithium und 1 At. Sauerstoff, $\dot{L}$; sein Atom wiegt 180,375, und es enthält in 100 Theilen 44,56 Lithium und 55,44 Sauerstoff. Es ist die sauerstoffreichste aller bekannten Basen. Sein Hydrat wird nicht im Schmelzen zersetzt, und besteht aus 1 At. Lithion und 1 At. Wasser, $\dot{L}\dot{\bar{H}}$.

Zum Schwefel verhält sich das Lithium wie das Kalium und Natrium. Das *Schwefellithium* ist in hohem Grade pyrophorisch, wenn es durch Reduction von schwefelsaurem Lithion mit überschüssiger Kohle erhalten wird. Es ist in Wasser und in Alkohol löslich, und bedeutend mehr als das Hydrat. Es besteht aus 1 At. Lithium und 1 At. Schwefel, $\acute{L}$:

sein Atom wiegt 281,540, und es enthält 28,45 Proc. Lithium und 71,55 Proc. Schwefel.

4. Ammonium.

Das Metall, welches den Gegenstand dieses Abschnitts ausmacht, ist kein einfacher, sondern ein zusammengesetzter Körper. Es besitzt aber in hohem Grade die Eigenschaften der alkalischen Metalle, und verhält sich diesen in allen Beziehungen so ähnlich, dass sogar die Salze, die es bildet, dieselben Formen wie die entsprechenden vom Kalium annehmen, also mit diesen, wie man sagt, isomorph sind. Wenn man daher die Eigenschaften der Körper in Betracht zieht, so kann man dem Ammonium keine andere Stelle anweisen, als unter den alkalibildenden Metallen, in deren Reihe dasselbe eben sowohl gehört, wie das Cyan, als zusammengesetzter Körper, in die Reihe der Salzbilder, obgleich diese im Uebrigen einfache Körper sind.

Nachdem Davy die feuerfesten Alkalien reducirt und gefunden hatte, dass sie Sauerstoff enthalten, versuchte er auch, diesen Bestandtheil im Ammoniak zu entdecken. Er glaubte auch wirklich anfangs gefunden zu haben, dass, wenn flüchtiges Alkali auf gewöhnliche Art durch elektrische Schläge zersetzt werde, es eine Quantität Sauerstoff abgäbe, die er gegen 0,1 vom Gewicht des Ammoniaks schätzte. Aber durch die genauesten Versuche haben Henry und A. Berthollet bewiesen, dass wasserfreies Ammoniakgas in diesem Falle nur Wasserstoffgas und Stickgas giebt, und dass das Gewicht dieser Gase demjenigen des zersetzten Ammoniakgases völlig entspricht.

Bei den Versuchen, die ich gleich nach der Entdeckung der Zersetzung der feuerfesten Alkalien, in Gesellschaft mit Herrn von Pontin, zur Reduction der feuerfesten Alkalien anstellte, hatten wir eine zu schwache Säule, als dass diese auf geschmolzenes und angefeuchtetes Kali hätte wirken können; wir wandten also Quecksilber als negativen Leiter an, wobei die Zersetzung leicht vor sich ging. Wir versuchten dann, diese Methode auch beim Ammoniak anzuwenden, dessen Zusammensetzung wir mit derjenigen der feuerfesten Alkalien gleichartig vermutheten, und wir fanden unsere Vermuthung, dass sich hier ebenfalls ein metallischer Körper im

Quecksilber absetzen würde, gegründet. Das Ammoniak wurde dabei weit leichter als Kali und Natron zersetzt. Mit den unsrigen gleichartige Versuche wurden in anderen Ländern zu derselben Zeit von Seebeck, Tromsdorff u. m. a. angestellt.

Auf den Boden einer offenen gläsernen Schale legt man ein wenig Quecksilber, und führt einen Drath von Eisen oder Platin vom negativen Pol der Säule ein; auf dieses Quecksilber wird concentrirtes, ätzendes Ammoniak gegossen, worein ein mit dem positiven Pol verbundener Platindrath so eingesenkt wird, dass er eine Linie vom Quecksilber absteht. Im ersten Augenblick giebt bloss der + Drath Gas, aber bald fangen Gasblasen sich auch vom Quecksilber zu entwickeln an; dieses schwillt auf, wird allmählig dick wie Butter, erhält eine silberweisse Farbe, und wird zu einem 5- bis 6mal grösseren Volumen ausgedehnt. Dieses jetzt nicht mehr flüssige Amalgam verwandelt sich beim Herausnehmen, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, sehr bald in Ammoniak und Quecksilber, welches letztere nun sein ursprüngliches Volumen wieder einnimmt. Diese Erscheinung scheint auf analoge Weise erklärt werden zu müssen, wie die unter gleichen Umständen statthabende Zersetzung der feuerfesten Alkalien, und es muss also ein metallischer Körper mit dem Quecksilber verbunden sein. Dieses Metall nennen wir Ammonium.

In grösserer Menge und in trockner Form lässt sich dieses Amalgam auf folgende Weise darstellen: In ein Stück Salmiak schneidet man eine runde Vertiefung, befeuchtet dieselbe mit Wasser, bringt eine Kugel Quecksilber hinein und setzt diese vermittelst eines Platindraths mit dem negativen Pole der elektrischen Säule in Verbindung, während man vom entgegengesetzten Pol einen Platindrath in den feuchten Salmiak hineinführt, und diesen dem Quecksilber so nahe bringt, wie es nur möglich ist, ohne es zu berühren. Die Quecksilberkugel schwillt nun in dem Grade auf, dass sie allmählig die ganze Grube ausfüllt und endlich weit darüber hervorragt.

Versucht man, das Ammoniak ohne Hülfe des Quecksilbers zu zerlegen, so erhält man nur Wasserstoffgas und Stickgas; aber wenn der negative Drath an der Spitze nur

durch eine dünne Quecksilberhaut amalgamirt ist*), so setzt sich in diesem Quecksilber Ammonium ab, wächst zu einer dunkeln, bleifarbigen, krystallinischen Verästelung aus, derjenigen, die sich bei der Reduction von Bleisalzen bildet, ähnlich, und nimmt an Volumen zu, bis dass es eine solche Leichtigkeit erhält, dass es sich vom Drathe losreisst und an die Oberfläche erhebt, wo es unter Gasentwickelung bald in Ammoniak verwandelt wird und eine kleine Quecksilberperle zurücklässt, die oft nicht $\frac{1}{200}$ des scheinbaren Volumens des Amalgams hat.

Auch ohne die Mitwirkung der Elektricität wird das Ammoniak vom Kaliumamalgam reducirt, wenn dieses entweder mit Pulver eines feuchten Ammoniaksalzes gemischt, oder wenn es in Auflösungen davon, oder in kaustisches Ammoniak gelegt wird. In verschlossenen Gefässen kann man dann ein Amalgam erhalten, welches mit Ammonium so stark imprägnirt wird, dass es auf der Flüssigkeit schwimmt. Am schönsten wird das Ammoniumamalgam erhalten, wenn man in ein Stück Salmiak eine Grube macht, die innere Oberfläche derselben gelinde anfeuchtet und dann einen Tropfen Kaliumamalgam hineinlegt. Das Ammoniumamalgam wächst dann bald hoch über die Grube hinaus.

Es ist noch nicht gelungen, Ammonium weder für sich allein, noch in Verbindung mit einem anderen Metalle als Quecksilber darzustellen; und das Amalgam, welches durch die Einwirkung der Elektricität erhalten wird, ist von so geringem Bestande, nachdem es aus der Kette der Säule genommen ist, dass keine genügenden Versuche damit vorgenommen werden können. Mit trockener atmosphärischer Luft geschüttelt, giebt dieses Amalgam Wasserstoffgas und Ammoniakgas, welche auch in Aether, Petroleum und Chlor entwickelt werden. Das Amalgam, welches man durch Reduction von gepulvertem Salmiak mit Kaliumamalgam erhält, und welches, vom Salze abgeschieden, in ein mit Wasserstoffgas gefülltes Gefäss gelegt wird, kann sogar bei einer hohen Temperatur lange aufbewahrt werden, weil die Gegenwart vom

*) Diess bewirkt man, wenn der Drath von Eisen oder Platin ist, dadurch, dass man die Spitze in Kalium-Amalgam taucht, und dann alles lose anhängende Quecksilber abwischt.

Kalium die Bestandtheile des Ammoniums besser zusammenzuhalten scheint.

Bis jetzt kennen wir also das metallische Ammonium nur in Verbindung mit Quecksilber, als Amalgam. Wenn dieses Amalgam gesättigt ist, so hat es eine bleigraue Farbe, ist krystallinisch, leichter als Wasser, und wird auf der Oberfläche der Flüssigkeit mit Hitze und Dampf zersetzt, wenn es recht viel Ammonium enthält. Weniger reich an Ammonium, ist es dick wie Butter, silberweiss, nicht flüssig, und kann geformt werden; es krystallisirt in cubischer Form, wenn es bis zum Gefrierpunkt abgekühlt wird; es amalgamirt weder Eisen noch Platin, und entwickelt, während seiner Verwandlung in Alkali, Wasserstoffgas, welches die Hälfte von dem Volumen des aus dem Amalgam wiedererzeugten Ammoniakgases beträgt. Davy fand, dass es $\frac{1}{12000}$ seines Gewichts Ammonium enthält; Thénard und Gay-Lussac dagegen geben an, dass sich das Gewicht des Quecksilbers bis zu $\frac{1}{1800}$ vermehrt hat; aber keine dieser Angaben kann auf Genauigkeit Anspruch machen. Es wird vom Aether und Alkohol weit schneller als vom Wasser zersetzt. Wasserstoffgas wird dabei abgeschieden und Ammoniak löst sich in der Flüssigkeit auf. Wie in diesem Falle das Alkali aus dem metallischen Körper gebildet wird, werde ich später auseinander zu setzen versuchen.

Das *Alkali Ammoniak* hat seinen Namen von *Sal ammoniacum*, Salmiak, erhalten, aus welchem dasselbe gewöhnlich bereitet wird. Der Salmiak wurde zuerst in Lybien, in der Provinz Ammonien, bereitet, von welcher jene Benennung ursprünglich herrührt.

Dieses Alkali kommt als Chlorammonium (Salmiak) bei manchen Vulkanen natürlich vor. In der unorganischen Natur bildet es sich bei den meisten Oxydationsprozessen, wo Wasser und Luft gleichzeitig auf den sich oxydirenden Körper wirken; zum Beispiel nach Chevallier's Versuchen, wenn man befeuchtete Eisenfeilspäne der Luft aussetzt; oder, nach Faraday, wenn gewisse sauerstoffhaltige Körper durch Kalium zersetzt werden. Man findet es in geringer, jedoch darstellbarer Menge in den natürlichen Eisenoxyden, in Thonarten und einigen anderen Mineralkörpern. In der organischen Natur wird es sowohl aus stickstofffreien Materien, wenn sie

sich auf Kosten der Luft oxydiren, in geringer Menge erzeugt als auch aus stickstoffhaltigen gebildet, wenn diese bei Ausschluss der Luft verwesen oder einer höheren Temperatur ausgesetzt werden. Auch bildet es sich nicht allein durch die Lebenskraft der Thiere und Pflanzen, sondern auch, wenn man thierische Substanzen mit anderen Alkalien oder alkalischen Erden behandelt. Man erhält es fast ausschliesslich aus organischen, besonders aus thierischen Stoffen, durch Destillation. Allein das hierdurch gewonnene Ammoniak ist, wie ich weiterhin beim Salmiak zeigen werde, ganz unrein und wird vorzüglich zur Bereitung dieses Salzes benutzt.

Das Ammoniak ist für sich bei gewöhnlicher Luft-Temperatur ein Gas; allein es wird leicht vom Wasser aufgelöst und kann dadurch in liquider Gestalt erhalten werden.

Das Ammoniak in Gasgestalt darzustellen, vermischt man 1 Th. fein gepulverten Salmiak mit 2 Th. fein geriebenem, ungelöschten Kalk in einem Fig. 1. Taf. II. ähnlichen Apparate. Man erhitzt die Retorte gelinde über Kohlenfeuer, wobei sich das Gas entwickelt, welches über Quecksilber aufgefangen wird. Die Erklärung von der Zersetzung des Salmiaks setzt eine Auseinandersetzung der Natur sowohl des Alkali's als des Metalles voraus. Es genüge daher vorläufig die Bemerkung, dass der Kalk, als stärkere Basis, das Ammoniak austreibt und seine Stelle einnimmt. Bei dieser Operation wird eine Portion Wasser entwickelt, welches man ehemals für das Krystallwasser des Salmiaks hielt. Will man das Gas ganz frei von Feuchtigkeit haben, so muss man entweder die Operation nicht länger fortsetzen, als bis sich im Retortenhalse Feuchtigkeit zu zeigen anfängt, oder das Gas zwischen dem Retortenhalse und der Leitungsröhre durch eine Röhre gehen lassen, welche mit kleinen Stücken von Kalihydrat gefüllt ist. (Chlorcalcium, welches gewöhnlich zum Trocknen der Gase angewandt wird, verschluckt das Ammoniakgas.)

Das erhaltene Ammoniakgas gehört zu den coërcibeln Gasen. Schon bei einer Temperatur von — 40° wird es ohne allen Druck zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt, welche einige Grade darüber in's Kochen kommt und wieder Gasgestalt annimmt. Bei + 10° kann es nach **Faraday**, durch

einen $6\frac{1}{2}$ Atmosphären entsprechenden Druck condensirt werden.

Am leichtesten erhält man das Ammoniakgas auf folgende Art condensirt: Man lässt Chlorsilber Ammoniakgas einsaugen, womit es ein festes Doppelsalz bildet. Dieses wird dann in eine, der bei der Condensirung des Cyangases erwähnten ähnliche Röhre gelegt, deren Oeffnung sogleich zugeblasen wird. Nach dem Erkalten wird sie mit Eis abgekühlt, und das Ende, worin das Doppelsalz liegt, gelinde erhitzt. Bei + 38° schmilzt es, und einige Grade darüber kommt es in's Kochen und giebt sein Ammoniak ab, welches sich in dem kalten Ende condensirt. Dasselbe ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, welches das Licht stärker als Wasser bricht, und dessen spec. Gewicht ungefähr 0,76 ist. Beobachtet man nun die Röhre, so findet man nach einer Weile, dass sich das vorher erhitzte Ende wieder von Neuem bis zu + 38° erwärmt, während das Ammoniak im anderen Ende in's Kochen geräth und daselbst eine starke Kälte erregt; diess dauert so lange, bis das Chlorsilber wieder alles Ammoniak aufgenommen und sich damit zu demselben Doppelsalze, wie zuvor, verbunden hat.

Das Ammoniakgas bewirkt auf Pflanzenfarben dieselbe Reaction, wie die Auflösung der vorhergehenden Alkalien. Bringt man in dasselbe, selbst sehr gut getrocknetes Reactionspapier, so wird darauf die seiner Farbe eigene Reaction hervorgerufen. Es hat einen starken und stechenden Geruch, erstickt die Thiere und verlöscht das Feuer. Ein hineingebrachtes brennendes Licht verlischt, nimmt aber einen Augenblick vorher von dem wenigen Ammoniakgas, welches mit verbrennt, eine grosse gelbliche Flamme an. Wenn man Ammoniakgas durch eine feine Röhre ausströmen lässt, so kann es im Sauerstoffgas entzündet werden und darin mit einer kleinen gelben Flamme brennen.

Das specifische Gewicht dieses Gases, mit dem der Luft verglichen, ist = 0,5912. Das Lichtbrechungs-Vermögen desselben verhält sich zu dem der Luft = 2,16851 : 1,0000, und seine absolute Brechungskraft beträgt 0,000762349. Es wird vom Wasser, selbst in dessen gefrorenem Zustande, begierig eingesogen; legt man ein wenig Eis oder Schnee in das Gas, so wird es augenblicklich absorbirt, der Schnee

schmilzt und es entsteht Kälte, weil zum Schmelzen des letztern mehr Wärmestoff erfordert wird, als das Gas bei seiner Verdichtung hergiebt.

Um ätzendes liquides Ammoniak zu bereiten, mengt man in einer Retorte von Glas, Steingut oder auch von Eisen, welche tubulirt und mit einem Sicherheitsrohre versehen ist, 1 Theil fein zerstossenen Salmiak mit 2 Theilen fein geriebenem ungelöschten Kalk. Man kittet hierauf an die Retorte einen tubulirten Glaskolben, in dessen Tubulus eine lange, niederwärts gebogene Glasröhre luftdicht eingesetzt ist, wie Fig. 1. Taf. III. zeigt. Dieses Rohr wird bis auf den Boden einer Flasche geführt, die zur Hälfte mit reinem destillirten Wasser gefüllt ist, welches während des Versuches beständig durch Eis oder Schnee, oder, in dessen Ermangelung, mit oft wechselndem frischen Quellwasser kalt gehalten wird. Die Oeffnung der Flasche kann man mit einem Korke verschliessen, und das Rohr durch diesen durchführen; doch darf es nicht völlig luftdicht verschlossen werden. Die Retorte wird im Sandbade einer allmählig steigenden Hitze ausgesetzt, bis beim Glühen ihres Bodens keine Luftblasen mehr durch das Rohr in die Flasche getrieben werden. Das Ammoniakgas führt anfangs die im Destillir-Apparat befindliche atmosphärische Luft mit sich fort; dabei geht gewöhnlich etwas Ammoniakgas verloren, allein das meiste davon wird vom Wasser aufgenommen. In der Folge verkleinern sich die durch das Wasser in der Flasche aufsteigenden Luftblasen in demselben Verhältniss, wie die dem Gase beigemengte Luft abnimmt, und endlich werden sie mit einem eigenen Ton vom Wasser eingesogen. Dessen ungeachtet bleibt gewöhnlich noch ein Minimum von atmosphärischer Luft zurück, welche beim Einsaugen einer jeden Gasblase auf die Oberfläche des Wassers steigt. Die Flasche wird dabei warm, und es würde ein Theil des vom Wasser aufgenommenen Ammoniakgases wieder verdunsten, wenn sie nicht fortdauernd abgekühlt würde. Je kälter man sie halten kann, desto mehr Ammoniakgas kann das Wasser darin aufnehmen. Zuletzt fangen die Gasblasen an, durch die Flüssigkeit durchzugehen, ohne absorbirt zu werden. Das Wasser ist nun gesättiget und ziemlich um die Hälfte seines Volumens ausgedehnt. Man wechselt nun die Flasche mit

einer andern. Ein Pfund Salmiak giebt so viel Ammoniak, dass ungefähr $\frac{2}{3}$ Pfund eiskaltes Wasser davon bis zum höchsten Grade gesättiget werden. Im Allgemeinen erhält man es hinlänglich stark, wenn man auf jedes Pfund Wasser ein Pfund Salmiak nimmt. Manche geben $1\frac{1}{2}$ Pfund Wasser an; diess ist jedoch zuviel. Das erhaltene flüssige Ammoniak wird in einer Glasflasche mit einem gut passenden Glaspfropfe aufbewahrt. Die in der Retorte zurückbleibende Masse besteht aus Chlorcalcium und überschüssigem Kalke. Das erstere, das oft zu gebrauchen ist, wird mit Wasser ausgelaugt und bis zur Trockenheit abgedampft.

Man bereitet auch das ätzende Ammoniak durch Destillation in gusseisernen Cylindern, aus welchen das Gas durch ein Rohr in eine tubulirte gläserne Vorlage geleitet wird, um hier das während der Operation entbundene Wasser abzusetzen, und dann, auf die vorige Weise durch den Tubulus der Vorlage in das destillirte Wasser geht. Auf diese Weise werden die Glasretorten erspart, die selten mehr als eine Operation aushalten.

Flüssiges Ammoniak, oder die Auflösung des Ammoniaks im Wasser, hat den eigenthümlichen durchdringenden Geruch des Gases, wie er vom Salmiakspiritus und anderen ammoniakalischen Apotheker-Präparaten allgemein bekannt ist. Es hat einen scharfen, laugenartigen Geschmack und zieht Blasen auf Zunge und Haut. Wenn man es schnell bis zu $+ 40^0$ abkühlt, so erstarrt es zu einer undurchsichtigen, gallertartigen Masse; bei langsamer Abnahme der Temperatur bis zu diesem Grade von Kälte schiesst es aber in langen, seidenartigen, glänzenden Nadeln an. Es lässt sich vermuthen, dass diese Krystalle dem krystallisirten Hydrate eines feuerfesten Alkali's entsprechen.

Wenn sein specifisches Gewicht ungefähr 0,91 beträgt, so kommt es bei $+ 45^0$ in's Kochen und das Gas entweicht; dieser Siedepunkt steigt aber höher und höher, je mehr die Luft über der Oberfläche der Flüssigkeit mit Ammoniakgas gesättigt wird, und je weniger das Wasser Ammoniak enthält, so wie es auch bei einem geringeren specifischen Gewichte, als 0,91, bei einer niedrigeren Temperatur, als $+ 45^0$, in's Sieden kommt. Nach Dalton's Versuchen kommt eine, beim Gefrierpunkte mit Ammoniakgas völlig gesättigte

Flüssigkeit schon bei + 10° in's Sieden. Flüssiges Ammoniak ist leichter als Wasser, und je leichter es ist, desto mehr enthält es Ammoniak. Es ist schwierig, seinen Gehalt an wasserfreiem Ammoniak zu bestimmen, und die Angaben darüber sind höchst verschieden. Die zuverlässigsten sind folgende von H. Davy, (die mit einem Sternchen bezeichneten sind durch Versuche gefunden, die übrigen nach diesen berechnet):

Spec. Gewicht der Auflösung.	Ammoniak.	Spec. Gewicht der Auflösung.	Ammoniak.
0,8720*	32,5	0,9000	26,00
0,8875	29,25	0,9054*	25,37
0,9166	22,07	0,9545	11,56
0,0255	19,54	0,9597	10,82
0,9326	17,52	0,9619	10,17
0,9385	15,88	0,9619	9,60
0,9435	14,53	0,9692*	9,50
0,9476	13,46	0,9639	9,09
0,9513	12,40	0,9713	7,17

Scheele beobachtete zuerst, dass das Ammoniak leicht zerlegbar sei, und dass dabei Wasserstoffgas und Stickgas hervorgebracht werden; diese Angaben bestätigte späterhin Berthollet, welcher das Verhältniss, in welchem sich Wasserstoff und Stickstoff darin befinden, ziemlich genau bestimmte. Die gewöhnlichste Art, das Ammoniak zu zerlegen, ist, elektrische Funken hindurch zu leiten. Durch jeden Funken wird ein kleiner Theil des Gases zersetzt und dessen Volumen dadurch vermehrt; je grössere Mengen des Gases aber zerlegt werden, desto schwieriger wird zuletzt die Zersetzung, so dass auf diese Weise vielleicht niemals das ganze Quantum in seine Bestandtheile zerlegt werden möchte. Man hat jedoch gefunden, dass derjenige Theil, welcher zerlegt wird, seinen Umfang genau verdoppelt, so dass man z. B. aus 100 Cubikzoll Ammoniakgas 200 Cubikzoll eines Gemenges erhalten hat, welches aus 150 Cubikzoll Wasserstoffgas und aus 50 Cubikzoll Stickgas besteht. Hiernach beträgt das relative Verhältniss ihrer Gewichte 82,544 Theile Stickstoff gegen 17,456 Theile Wasserstoff. Ueber die Richtigkeit dieser Angabe hat man viel gestritten, und sehr glaubwür-

dige Chemiker haben versichert, dass sie aus 100 Cubikzoll Ammoniakgas nicht mehr als 133 Cubikzoll Wasserstoffgas und 47 Cubikzoll Stickgas erhalten könnten. Ein Umstand aber, welcher die erstere Angabe bestärkt, ist der, dass, wenn man sich 150 Cubikzoll Wasserstoffgas und 50 Cubikzoll Stickgas zur Hälfte ihres ursprünglichen Volumens zusammengedrückt denkt, so dass sie nun zusammen nur 100 Cubikzoll ausmachen, ihr specifisches Gewicht dann 0,5912 betragen wird. Bei den unmittelbaren Wägungen von Ammoniakgas hat man aber sein spec. Gewicht zwischen 0,590 und 0,5967 erhalten, und ausserdem ist dieser Punkt durch erneuerte Untersuchungen ausser allen Zweifel gesetzt worden, sowohl durch genauere Versuche mit elektrischen Schlägen, als durch Verbrennung eines durch den elektrischen Funken entzündeten Gemenges von Ammoniakgas und Stickoxydulgas.

Wird das Ammoniakgas durch eine glühende Röhre geleitet, so wird es durch die Hitze zerlegt. Ist die Röhre von grösserem Durchmesser, so geht ein grosser Theil des Gases unzerlegt hindurch. Thénard hat gefunden, dass, wenn man in die glühende Röhre Dräthe von Eisen, Kupfer, Gold, Silber oder Platin eingelegt, das Gas weit leichter und vollkommner, als in der leeren Röhre, zersetzt wird. Die Metalle üben diese zerlegende Kraft ungleich stark aus. Das Eisen zersetzt das Gas schon bei mässiger Hitze vollkommen und augenblicklich, wogegen Platin, selbst bei ganz hoher Temperatur, noch einen grossen Theil Gas unzerlegt durchlässt. Manche Metalle werden dabei etwas verändert; das Eisen wird spröde und weniger geschmeidig; das Kupfer gelb, hier und da in's Weisse fallend, und so mürbe, dass es bei der leisesten Biegung bricht. Dessen ungeachtet nehmen die Metalle dabei nicht bedeutend am Gewichte zu; Kupfer hatte nach 24stündigem unausgesetzten Ueberströmen von Ammoniakgas bei Glühhitze, nach Savart's Versuchen, um nicht mehr als 0,0031 seines anfänglichen Gewichts zugenommen. Es ist nicht wahrscheinlich, dass diese verschiedene Beschaffenheit der Metalle vor und nach diesem Verfahren bloss von ihrer verschiedenen Aggregationsform abhängen sollte, weil sonst die Wärme allein dasselbe hervorbringen würde. Despretz hat zu beweisen gesucht, dass die bei diesen Versu-

chen stattfindende Zersetzung des Ammoniakgases durch Eisen oder Kupfer darauf beruhe, dass sich diese Metalle mit Stickstoff verbinden; nach seiner Angabe nahm bei seinen Versuchen das Eisen, als es 6 bis 8 Stunden lang in einem anhaltenden Strom von Ammoniakgas gelinde geglüht wurde, um 5 bis 11½ Proc. an Gewicht zu. Es war weisser und spröde geworden, und sein specifisches Gewicht hatte sich auf 5 vermindert. Das Gewicht des Kupfers dagegen fand er wenig verändert, sein spec. Gewicht aber zu 5,5 vermindert. Er nimmt an, das Kupfer verbinde sich im ersten Augenblick mit Stickstoff, und lasse denselben im nächsten wieder fahren. Gold und Platin werden vom Ammoniakgas nicht verändert. Die Versuche, durch welche Despretz zu beweisen suchte, dass sich das Eisen mit Stickstoff verbunden habe, waren folgende: als das Eisen in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht und das Gas von dem Eisen in Veilchensyrup geleitet wurde, wurde dieser grün, in Folge der Reaction des Ammoniaks. Als das Eisen in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wurde, so fand sich in dem entwickelten Wasserstoffgas eine Beimengung von Stickgas, und aus der entstandenen Auflösung konnte durch Zusatz von Kali oder Kalk Ammoniak entwickelt werden. — Despretz's Untersuchung lässt viel zu wünschen übrig. Wir werden weiter unten sehen, dass Kalium und Natrium ebenfalls das Ammoniakgas zersetzen, wenn sie darin erhitzt werden, und dass sie sich dabei sowohl mit Stickstoff als mit Wasserstoff verbinden. Möglicherweise könnte sich das Eisen analog verhalten. Jedenfalls ist diese Materie ein interessanter Gegenstand für neue und gründliche Untersuchungen.

Vermischt man Ammoniakgas in einem gewissen Verhältnisse mit Sauerstoffgas, so ist das Gemenge durch den elektrischen Funken entzündlich. 100 Maass Ammoniakgas erfordern 75 Maass Sauerstoffgas, um mit Explosion zu verbrennen, und bilden dabei Wasser und Stickgas. Nimmt man mehr Sauerstoff, so wird immer zugleich ein geringer Theil Salpetersäure erzeugt, und nimmt man weniger Sauerstoff, so bleibt ein Theil von dem Wasserstoffe des Ammoniaks unverbrannt, ungeachtet das Alkali durch die Hitze in Stickgas und Wasserstoffgas zerlegt wird. Nach Bischof's Erfahrung wird immer Salpetersäure bei Verbrennung des Am-

moniaks mit Sauerstoffgas gebildet, selbst wenn die Menge des letzteren nicht hinreicht, um allen Wasserstoff zu verbrennen. Für die Grenzen der Möglichkeit einer Verbrennung mit Sauerstoffgas fand Bischof das Minimum, wenn 1 Volumen Ammoniak mit 0,6, und das Maximum, wenn es mit 3,17 seines Volumens Sauerstoffgas vermischt ist.

Vom Chlor wird das Ammoniak ebenfalls zerlegt, indem Salmiak gebildet wird und Stickstoff in Gasgestalt zurückbleibt. Vermengt man beide in Gasform mit einander, so fährt eine weisse Flamme durch das Gefäss. Leitet man Chlorgas in concentrirtes flüssiges Ammoniak, so entzündet sich jede in die Flüssigkeit eindringende Blase mit einem Knalle, jedoch ohne Umherwerfen der Flüssigkeit. Dieser Versuch ist gefahrlos, ob man gleich wegen des Knalles jeden Augenblick das Zerspringen des Gefässes befürchten sollte. Ist das Ammoniak verdünnt, so geschieht die Zerlegung weniger schnell, ohne Feuer, und mit langsamer Entwickelung von Stickgas, welches auf diese Weise in bedeutender Menge rein erhalten werden kann.

Ammoniak verbindet sich mit Jod, wenn beide in trockener Form mit einander in Berührung kommen. Das Jod absorbirt das Gas und verwandelt sich damit in ein anfangs dickes, schwarzes, fast metallisch glänzendes Liquidum, welches, nach Landgrebe, die Flüssigkeit von Wasser erlangt, sobald es mit Ammoniakgas gesättigt wird. Diese Flüssigkeit lässt sich verflüchtigen, ohne zu detoniren. Von Wasser wird sie zersetzt; es löst sich Jodammonium auf, zuweilen braun gefärbt von überschüssigem Jod; und es bleibt explodirender Jodstickstoff in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurück. Setzt man das flüssige Jodammoniak der Luft aus, so verflüchtigt sich ein Theil Ammoniak, und es bleibt, nach Landgrebe, ein hellbraunes Pulver zurück, welches sehr heftig detonirt, und ein wasserfreies inniges Gemenge von Jodstickstoff und Jodammonium zu sein scheint. Ob sich das Ammoniak ohne Zersetzung mit dem Jod verbindet, ist nicht bekannt; es ist aber wahrscheinlich, dass die dunkle Flüssigkeit eine Auflösung von Jodstickstoff in einem basischen Jodammonium-Salz, und dabei eine analoge innere Veränderung vorgegangen sei, wie wenn sich Jod oder Schwefel mit den Sauerstoffbasen verbinden.

Man

Man hat versucht, aus Stickgas und Wasserstoffgas durch Abkühlung und Zusammendrückung Ammoniak zu bilden, jedoch ohne Erfolg. Wenn man dagegen Zinn oder Eisen in verdünnter Salpetersäure auflöst, so wird durch die Oxydation des Metalles sowohl die Säure als das Wasser zerlegt; der Stickstoff der erstern und der Wasserstoff des letztern verbinden sich zu Ammoniak, und man findet in der Auflösung salpetersaures Ammoniak. Das oxydirte Zinn wird von der Säure nicht aufgelöst, und es bleibt stets dieses Salz in der Flüssigkeit; das Eisen wird fast gänzlich von dem neugebildeten Ammoniak gefällt, wenn man die Säure mit mehr Eisenspänen digerirt, als sie aufzulösen vermag.

Wenn man Ammoniakgas mit irgend einer gasförmigen Säure, z. B. Kohlensäure, Chlorwasserstoffsäure u. s. w., vermengt, so wird es sogleich condensirt und bildet einen schneeähnlichen Niederschlag von kohlensaurem Ammoniak oder von Salmiak. Dabei condensirt sich das Ammoniakgas entweder mit seinem halben oder mit seinem ganzen oder doppelten Volumen der gasförmigen Säure. Derselbe Niederschlag bildet sich in der Luft über flüchtigen Säuren, wenn man sie in die Nähe einer Flüssigkeit bringt, welche freies Ammoniak enthält. Diese Reaction ist so bedeutend, dass, wenn eine Flüssigkeit so wenig davon enthält, dass es auf keine andere Art bemerkt werden kann, es sogleich dadurch entdeckt wird, wenn man einen mit Salpeter- oder Essigsäure angefeuchteten Glasstöpsel nahe über die Oberfläche der Flüssigkeit bringt, wobei sich ein lichter Rauch um den Stöpsel herum zeigt.

Das Ammoniak verbindet sich mit dem Schwefel und mit dem Phosphor. Von der ersten dieser Verbindungen wird bei Gelegenheit des Schwefelammoniums die Rede sein. Die letztere erhält man, wenn man trockenen und reinen Phosphor über Quecksilber der Einwirkung von Ammoniakgas aussetzt, wobei das Gas verschluckt und der Phosphor in einen dunklen, fast pulverartigen Körper verwandelt wird, dessen Eigenschaften bis jetzt noch nicht weiter untersucht sind.

Das Ammoniak löst verschiedene Metalloxyde auf, und giebt mit einigen derselben sehr merkwürdige Zusammensetzungen. So sind Knallgold und Knallsilber Verbindungen der

Oxyde dieser Metalle mit Ammoniak. Ich werde sie in der Folge beschreiben. Ihre knallende Eigenschaft hat ihnen den Namen gegeben und rührt daher, dass sie bei höherer Temperatur zerlegt werden, der Wasserstoff des Alkali's auf Kosten des Sauerstoffs des Oxyds verbrennt, und das neugebildete Wasser nebst dem Stickgase, welche im Augenblicke des Verbrennens von der Hitze sehr ausgedehnt sind, eine Explosion verursachen.

Thierische Stoffe werden von Ammoniak wenig angegriffen oder verändert, und sehr wenige werden davon aufgelöst. — Es hat schwächere Verwandtschaften als die feuerfesten Alkalien.

Das Ammoniak wird zu verschiedenem Behufe benutzt und sehr häufig, unter mehreren verschiedenen Gestalten, als äusseres und inneres Heilmittel angewandt.

Ehe ich zur Auseinandersetzung der theoretischen Gesichtspunkte komme, von welchen sowohl das Metall Ammonium, als das Alkali Ammoniak betrachtet werden können, will ich eine damit im nächsten Zusammenhange stehende Erscheinung besonders erwähnen, nämlich:

Das Verhalten des Kaliums (oder Natriums) in Ammoniakgas. Thénard und Gay-Lussac haben gezeigt, dass, wenn eine gläserne Retorte mit trockenem Ammoniakgas gefüllt wird, und man mit einem Eisendrathe eine Portion Kalium oder Natrium durch das Quecksilber in die Retorte hineinführt, das Metall das Ammoniakgas langsam einsaugt, wobei es sich mit einer weissen Rinde überzieht. Wird es über einer Weingeistlampe erhitzt, so geschieht das Einsaugen schneller, die weisse Farbe geht in's Dunkelgelbe über, und die Oberfläche des Metalls wird endlich glänzend und rein, während dass die neugebildete Verbindung eine grünliche Farbe erhält, in Schmelzen geräth und an den Seiten herunterfliesst. Wird der Versuch fortgesetzt, bis dass alles Kalium oder Natrium verschwunden ist, so findet man, dass das Metall einen Theil des Ammoniakgases eingesogen und einen Theil in der Art zerlegt hat, dass eine Quantität Wasserstoffgas davon frei geworden ist, welche der Menge nach derjenigen entspricht, die das Metall aus dem Wasser entbunden haben würde. Davy behauptet jedoch, dass nach den Versuchen, die er mit Sorgfalt hierüber

angestellt habe, sich bei der Zersetzung des Ammoniaks von Kalium immer $\frac{1}{23}$ weniger Wasserstoff entwickele, als bei Zersetzung des Wassers. Er fand, dass 8 Gran Kalium, unter Entwickelung von $8\frac{1}{8}$ Cubikzoll Wasserstoffgas, 16 Cubikzoll Ammoniakgas einsaugen, da sie dagegen aus dem Wasser $8\frac{1}{2}$ Cubikzoll Wasserstoffgas entbinden. Der neu gebildete Körper hat nach der Abkühlung folgende Eigenschaften: Er ist dunkel-olivengrün von Farbe, hat einen krystallinischen Bruch, und ist in dünnen Kanten durchscheinend-hellbraun. Er sinkt in Sassafrassöl unter, und ist also schwerer als Wasser. Er schmilzt bei einem etwas höheren Wärmegrade, als + 100°, und ist Nichtleiter der Elektricität. In Sauerstoffgas brennt er, giebt Kalihydrat und Stickgas. An der Luft zerfliesst er langsam, ohne Sauerstoff zu absorbiren, und stösst Ammoniak aus. In Petroleum soll er verwahrt werden können. Er wird in Wasser mit Heftigkeit zersetzt, giebt Kali, Ammoniak und, nach Davy's Versuchen, eine kleine Quantität Wasserstoffgas. Thénard und Gay-Lussac sprechen von keinem dabei entwickelten Gase. Ist Davy's Angabe richtig, so muss in Wasser eben so viel Wasserstoffgas entwickelt werden, wie Kalium bei seiner Einwirkung auf Ammoniak weniger entwickelt, als bei seiner Oxydation in Wasser. Man würde die Muthmaassung hegen können, dass bei Davy's Versuchen irgend eine Quantität Kalium nicht mit Ammoniak gesättigt worden ist, dadurch, dass der olivenfarbige Körper im Ammoniakgas nicht lange genug erhitzt war. — Es ist noch nicht möglich, zu bestimmen, was dieser Körper eigentlich sei, und wie man ihn zusammengesetzt betrachten soll. Gay-Lussac und Thénard betrachten ihn als eine Verbindung von Stickstoffkalium mit Ammoniak, d. h. mit Wasserstoffstickstoff, und nennen ihn *Azoture ammoniacal de potassium*, und es scheint aus ihren Versuchen zu folgen, dass dieselbe Quantität Kalium immer eine und dieselbe Menge Wasserstoffgas entwickelt, aber dass sie, je nachdem die Temperatur bei seiner Bildung höher oder niedriger war, geringere oder grössere Quantitäten Ammoniak absorbiren kann. Es ist jedenfalls einleuchtend, dass das darin enthaltene Kalium, während seiner Oxydation in Wasser, gerade die Quantität Wasserstoffgas entwickeln muss, die nöthig ist,

um den mit Kalium verbundenen Körper als Ammoniak wieder herzustellen.

Wenn man diesen olivenfarbigen Körper bis zum gelinden Glühen erhitzt, so giebt er Ammoniak, Wasserstoffgas und Stickgas, letzteres in demselben Verhältnisse zum Wasserstoffgase wie im Ammoniak, und es bleibt endlich ein dunkelgrauer, beinahe schwarzer, graphitähnlicher Körper, welcher nicht schmilzt, und der bei stärkerem Glühen dem Glase, worin der Versuch angestellt wird, eine schwarze Farbe ertheilt, zurück. Ein Theil davon sublimirt sich, und auch dieser färbt das Glas schwarz. Nach der Abkühlung ist dieser Körper spröde, giebt ein dunkelgraues Pulver, leitet die Elektricität, ist völlig undurchsichtig, entzündet sich in der Luft, ohne vorher erhitzt zu sein, und brennt mit dunkelrother Flamme. Mit Wasser angefeuchtet, giebt er ohne Gasentbindung Kali und Ammoniak. Er verbindet sich mit Schwefel und Phosphor, und diese Verbindungen geben Kali und Ammoniak, wenn sie mit Wasser zersetzt werden. Dieser Körper verbindet sich nicht mit Quecksilber. — Thénard und Gay-Lussac betrachten den Verlauf dieser Operation folgendermaassen: Die Verbindung des Ammoniaks mit Stickstoffkalium wird zerlegt, und das Alkali theils unverändert ausgetrieben, theils von der Hitze in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt; der Stickstoff, welcher bei der Bildung des olivenfarbigen Körpers sich von seinem Wasserstoff trennte, bleibt in Verbindung mit der ganzen Quantität des Kaliums allein zurück und bildet das Stickstoffkalium. Es ist einleuchtend, dass, wenn dieses sich in Wasser oxydirt und der Wasserstoff genau hinreicht, um mit dem Stickstoffe Ammoniak zu bilden, das Kalium mit $\frac{1}{6}$ so viel Stickstoff verbunden sein muss, als nöthig ist, um die zur Sättigung des Kali's erforderliche Salpetersäure zu bilden. Auch das Natrium bringt ein entsprechendes Stickstoffnatrium hervor.

Auf einer anderen Seite scheinen Davy's Versuche über diesen Gegenstand sich gar nicht mit dieser Ansicht vereinigen zu lassen. Er liess eine Quantität des schwarzen Körpers, den er durch die Einwirkung von 8 Gran Kalium auf Ammoniakgas, und durch das Ausglühen der neugebildeten grünen Masse erhalten hatte, in einer mit Wasser angefüllten gläsernen Glocke durch Wasser oxydiren, und er-

hielt dabei Kali, Ammoniak und $\frac{21}{100}$ Cubikzoll Wasserstoffgas, oder ungefähr so viel, wie er gefunden hatte, dass Kalium aus Ammoniak weniger als aus Wasser entwickelt. Er fand weiter, dass, wenn die olivenfarbige Masse in einer eisernen Röhre bis zum völligen Weissglühen erhitzt wird, man mehr Wasserstoffgas und weniger Stickgas bekommt, als das Ammoniak hätte geben müssen; es bleibt Kali in der eisernen Röhre zurück, und das überschüssig zugesetzte Kalium wird sublimirt. Mischt man den olivenfarbigen Körper mit mehr Kalium und erhitzt ihn in einer eisernen Röhre schnell bis zum Weissglühen, so erhält man noch mehr Wasserstoffgas und weniger Stickgas; und umgekehrt, wenn der olivenfarbige Körper in einer Röhre von Platin erhitzt wird, wo er sich über eine grosse Oberfläche verbreiten kann, erhält man das Ammoniak beinahe unzersetzt wieder, wobei das Kalium sich mit dem Platin zu einer metallischen Legirung verbindet. Die Bildung von Kali in diesen Versuchen würde einen Sauerstoffgehalt im Ammoniak voraussetzen, und die durch Zusatz von mehr Kalium verringerte Menge des Stickgases und vermehrte Menge des Wasserstoffgases liesse eine Reduction des Stickstoffs zu Wasserstoff durch Entziehen von Sauerstoff vermuthen. Ich muss jedoch hinzufügen, dass Davy selbst in späteren Schriften auf die Resultate dieser Versuche weniger zu halten scheint, ohne jedoch anzugeben, dass er sie mit einem veränderten Resultate wiederholt habe.

Es giebt zwei Arten, die Zusammensetzung des Ammoniaks zu betrachten und diese Erscheinungen zu erklären. Wir haben gesehen, dass die feuerfesten Alkalien, gleichen Zersetzungsversuchen in der elektrischen Säule unterworfen, ebenfalls das Quecksilber amalgamiren, dass dieses Amalgam leicht ist, dass es krystallisirt, wenn es nur kleine Quantitäten des reducirten Metalls enthält u. s. w. Die Analogie führt also geradesweges zu der Erklärung der Erscheinungen bei der Bildung des Ammoniumamalgams, dass es von einer ähnlichen Reduction abhängt, wobei Sauerstoff auf der positiven Seite angezogen wird (oder den Wasserstoff in einem Theile Ammoniak oxydirt, welches hier dasselbe ist), und auf der negativen Seite ein Metall mit Quecksilber zum Amalgam sich verbindet. Uebrigens, welche

Ansicht man auch über die Natur des Stickstoffs und des Wasserstoffs haben mag, so muss doch ein Jeder, der die Sache consequent betrachtet, die Richtigkeit dieser Folgerung zugeben. Da der Wasserstoff und der Stickstoff nicht dieselben Grundstoffe enthalten, so muss das mit Quecksilber verbundene Metall zusammengesetzt sein, und hier theilten sich die Ansichten in den Erklärungen in zwei entgegengesetzte:

1) Einerseits lässt sich vermuthen, dass der mit dem Quecksilber verbundene Körper, das Ammonium, ein aus Wasserstoff und dem muthmaasslichen Radikal des Stickstoffs, dem Nitricum, zusammengesetztes Metall sei, und dass, wenn Ammonium zu Ammoniak oxydirt wird, es sich mit so viel Sauerstoff verbindet, als nöthig wäre, um das Nitricum in Stickstoff zu verwandeln, so dass, wenn das Alkali durch eine höhere Temperatur zersetzt wird, sich das Nitricum mit dem ganzen Sauerstoffgehalt in Stickstoff verwandelt, und der Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Diese Vermuthung wird von allen Berechnungen aus der Lehre von den chemischen Proportionen unterstützt, weil diese dieselbe Quantität Sauerstoff im Stickstoff anzeigen, man mag es entweder von der Sättigungscapacität des Ammoniaks als Basis berechnen, oder aus der Sättigungscapacität der Salpetersäure oder der salpetrigen Säure, besonders in ihren basischen Salzen. In diesem Falle wäre das Ammoniak aus 53,4 Th. Metall und 46,6 Th. Sauerstoff, und das Ammonium aus 32,56 Th. Wasserstoff und 67,44 Th. Nitricum zusammengesetzt. — Diese Vorstellungsart hat aber das gegen sich, dass die angeführten Berechnungen nur Möglichkeiten darstellen, aber keine entscheidenden Beweise sind; und bisher ist es auf keine Weise gelungen, den Stickstoff zu zersetzen oder Sauerstoff daraus zu ziehen, wenn die im Vorhergehenden angeführten Versuche von Davy als unzuverlässig oder unrichtig angesehen werden.

2) Gay-Lussac und Thénard haben zu zeigen gesucht, dass, wenn das Quecksilber amalgamirt wird, es sich mit Wasserstoffgas und Ammoniakgas verbindet, und sie scheinen damit eine wirkliche Auflösung dieser Gase im flüssigen Metall zu verstehen. Aber ohne eine solche Auflösung zu bestreiten, dürfte die Vorstellung davon in sofern

verändert werden müssen, dass bei dieser Gelegenheit ein zusammengesetzter metallartiger Körper aus Stickstoff, mit mehr Wasserstoff, wie im Ammoniak, gebildet wird, und dass der Wasserstoff des durch die elektrische Säule zersetzten Wassers sich auf der negativen Seite mit dem Ammoniak verbindet und das Metall darstellt, von welchem das Quecksilber amalgamirt wird. Diese Vorstellung hat zwar keine, mit der Erklärung von der Reduction der feuerfesten Alkalien, in Berührung mit dem Quecksilber, directe Analogie, aber sie wird von den Versuchen mehr unterstützt. Thénard und Gay-Lussac liessen eine Quantität des Amalgams, das man erhält, wenn Kaliumamalgam Salmiak zersetzt, durch Quecksilber in ein Barometer aufsteigen. Als es in den luftleeren Raum kam, wurde es zersetzt und gab Ammoniakgas, mit Wasserstoffgas vermischt, welche sich wie 10:4 verhielten. Dieses relative Verhältniss dürfte indessen nicht richtig sein, weil die 10 Volumentheile Ammoniak 15 Volumentheile Wasserstoffgas enthalten, wovon 4 kein Submultipel ist; aber es kann ein Beobachtungsfehler sein, denn wenn das Verhältniss wie 10:5 ist, so hat das Ammoniak im Metall $\frac{1}{3}$ so viel Wasserstoff aufgenommen, wie es vorher enthielt, und das Ammonium wäre zusammengesetzt aus 1 Volumen Stickgas und 4 Volumen Wasserstoffgas. Dieser und noch mehrere Versuche von Thénard und Gay-Lussac, um zu zeigen, dass das Ammoniumamalgam Ammoniak und Wasserstoff enthält, würden entscheidend sein, wenn nicht, wie wir gesehen haben, die Menge des Ammoniums im Quecksilber so gering wäre, dass eine beinahe unvermeidliche Spur von Feuchtigkeit hinreichend ist, es im Sinne der ersten Vorstellungsart zu Ammoniak zu oxydiren, wodurch das scheinbare Resultat einer auf einmal sich ereignenden Entbindung von Ammoniakgas und Wasserstoffgas sich ergeben muss. Die Versuche mit Kalium in Ammoniakgas werden wahrscheinlich, wenn sie später mit besonderer Rücksicht hierauf erneuert werden, mehr positive Gründe zu dem, was man als die richtigste Erklärung über diesen Gegenstand ansehen muss, abgeben. Ist die zuletzt angeführte Ansicht die richtigste, was wohl jetzt für das Wahrscheinlichste angesehen werden kann, so dürften daraus folgende Schlüsse gezogen werden können:

1) Das Kalium kann sich mit Stickstoff verbinden, und bildet damit den graphitähnlichen Körper. Dieser besteht, nach dem oben Angeführten, aus 3 Atomen Kalium und 1 At. Stickstoff, K^3N, und enthält in 100 Theilen 94,319 Kalium und 5,681 Stickstoff.

2) 1 Volumen Stickstoff und 3 Volumen Wasserstoff bilden das Ammoniak. Sein Atom wiegt 107,237 und wird durch NH^3 ausgedrückt; mit anderen Körpern aber verbindet es sich gewöhnlich zu einem Doppelatom, welches 214,474 wiegt, und durch $\bar{N}\bar{H}^3$ ausgedrückt wird.

Wenn, wie es wahrscheinlich ist, der olivenfarbene Körper, der sich mit Kalium und Ammoniakgas bildet, aus 1 Atom Kalium und 1 Doppelatom Ammoniak besteht, woraus das Kalium eben so viel Wasserstoff entwickelt hat, als dieselbe Quantität bei ihrer Oxydation in Wasser entwickelt, nämlich 1 Doppelatom Wasserstoff, so besteht der olivenfarbene Körper aus $K+\bar{N}\bar{H}^2$. Diese problematische Verbindung aus 1 Doppelatom Stickstoff und 2 Doppelatomen Wasserstoff, $\bar{N}\bar{H}^2$, die für sich noch nicht dargestellt werden konnte, existirt, wie man zu vermuthen Ursache hat, auch in anderen Verbindungen, und man hat angefangen, sie *Amid* zu nennen. Wenn diese Ansicht begründet ist, so könnte der olivenfarbene Körper Kaliumamid, Natriumamid genannt werden. Da unsere Kenntnisse davon bis jetzt nur in wahrscheinlichen Vermuthungen bestehen, so werde ich mich hier nicht weiter dabei aufhalten, um später, bei dem oxalsauren Ammoniak, auf das Wenige, was wir davon wissen, zurückzukommen.

3) 1 Volumen Stickstoff kann sich mit 4 Volumen Wasserstoff verbinden, und bildet damit das Metall, womit das Quecksilber in dem Ammoniumamalgam verbunden ist. Das Doppelatom des Ammoniums wiegt 226,954 und wird durch $\bar{N}\bar{H}^4$ vorgestellt. Es enthält 78 Proc. Stickstoff und 22 Proc. Wasserstoff.

Bei den ersten Reductionsversuchen mit den Alkalien erklärten Gay-Lussac und Thénard den Verlauf dabei auf die Weise, dass das Alkali nicht reducirt, sondern dass ein Antheil Wasser zersetzt würde, dessen Sauerstoff an dem positiven Leiter entweiche, während dass der Wasserstoff sich an dem negativen mit dem Alkali verbände und

damit das Metall bilde. Sie überzeugten sich nicht eher von der wirklichen Desoxydation der Alkalien in diesem Falle, als bis sie ihre Superoxyde entdeckt hatten, deren Existenz nicht mit der eben angeführten Ansicht in Einklang gebracht werden konnte; aber nach dem, was ich anführte, ist es klar, dass ihre Theorie der Metallisation von Kali und Natron die richtige für die Metallisation des Ammoniaks zu sein scheint, welches sich dabei mit $\frac{1}{3}$ so viel Wasserstoff, als es zuvor enthält, verbindet, und in einen, mit metallischen Eigenschaften begabten Körper, in ein zusammengesetztes Metall, verwandelt wird.

Während die Radikale der anderen Alkalien auf Kosten des Wassers oxydirt werden und Wasserstoffgas entwickeln, so wird das Ammonium unter gleicher Gasentwickelung in Ammoniak verwandelt, aber das Wasserstoffgas rührt nun nicht vom Wasser, sondern vom Metalle her. Hier findet folglich, unter durchaus identischem äusseren Verhalten, dieselbe Verschiedenheit in dem innern Verlaufe statt, welche wir bei dem Verhalten der Wasserstoffsäuren zu Salzbasen, in Vergleich mit dem der Sauerstoffsäuren, gefunden haben.

Das Ammoniak giebt, wie die anderen Alkalien, eigene, vollkommen neutrale Salze mit den Säuren; ich kenne aber keines derselben, welches nicht Wasser enthielte, obgleich es gewiss basische Ammoniaksalze giebt, welche kein Wasser enthalten. In die Zusammensetzung aller neutralen Ammoniaksalze geht eine Portion Wasser ein, welches nicht ohne die Zersetzung des Salzes abgeschieden werden kann, und worin sich der Sauerstoff zu dem der Säure, wie in der wasserhaltigen Säure, oder wie in einer jeden Basis verhält, wodurch die Säure neutralisirt wird. Die Menge des Wasserstoffs in diesem Wasser beträgt gerade so viel, als nöthig ist, um das Ammoniak in Ammonium zu verwandeln. Hieraus scheint zu folgen, als habe das Ammonium ein Oxyd, welches aus 1 Doppelatom Ammonium und 1 Atom Sauerstoff bestände, und dessen Zusammensetzung durch die Formel $\dot{\not{N}}\not{H}^{4}$ oder $\not{N}\not{H}^{4}O$ ausgedrückt werden könnte. Hierin ist aber dieselbe Anzahl einfacher Atome enthalten, wie in einer Verbindung von 1 Doppelatom Ammoniak mit 1 Atom Wasser, $= \not{N}\not{H}^{3} + \dot{\not{H}}$, zu welchen auch dieses Oxyd reducirt wird, sobald es aus seinen Verbindungen mit Säuren abgeschieden

wird, und aus welchen es wieder zusammengesetzt wird, sobald Ammoniak mit einer wasserhaltigen Säure in Berührung kommt. Dieser Umstand ist die Ursache, warum die Ammoniaksalze 1 Atom Wasser enthalten, welches nicht ohne Zerstörung des Salzes abgeschieden werden kann. Das Atom dieses supponirten Oxyds vom Ammonium wiegt 326,954, und enthält 69,42 Proc. Ammonium und 30,58 Proc. Sauerstoff. Die wirkliche Existenz eines so beschaffenen Oxyds in Verbindungen wird aus dem, was ich über das Schwefelammonium anführen werde, noch wahrscheinlicher. Hierbei ist es ein sehr merkwürdiger Umstand, dass die von Sauerstoffsäuren mit Ammoniak gebildeten Salze, wenn sie die zweifache Menge dieses Wassers enthalten, isomorph sind (d. h. gleiche Krystallform haben) mit den entsprechenden Kalisalzen ohne Wasser, während dagegen die wasserfreien Haloïdsalze von Kalium und Ammonium wiederum unter sich isomorph sind.

Betrachten wir nun die Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Ammoniak, so finden wir dieselben in solchen Verhältnissen vor sich gehend, dass der Wasserstoff der Säure gerade hinreichend ist, um mit dem Ammoniak Ammonium zu bilden, und dass folglich ein solches Salz, gleich denen der einfachen Metalle, aus einem Salzbilder mit einem Metalle, nämlich mit dem zusammengesetzten Metalle Ammonium, besteht; z. B. ein Volumen Chlorwasserstoffsäure verbindet sich mit 1 Vol. Ammoniakgas zu einem neutralen Salze, dem Salmiak, welcher nach dieser Ansicht aus Chlor und Ammonium besteht, und hiernach Chlorammonium genannt werden muss. Dass darin das Verhältniss zwischen Ammoniak und dem Wasserstoffe der Säure von der Art ist, dass daraus Ammonium entsteht, finden wir aus der Zusammensetzung der Gase; das Chlorwasserstoffsäuregas enthält nämlich sein halbes Volumen Wasserstoffgas, und das Ammoniakgas enthält $1\frac{1}{2}$mal sein Volumen Wasserstoffgas, d. h. 3mal so viel als das saure Gas. Versuchen wir aber, Chlor mit Ammoniak zu verbinden, so vereinigen sie sich eben so wenig, wie Kali und Chlor, wenn nicht eine Zersetzung vorhergegangen ist. Wir haben zuvor gesehen, dass Salmiak oder Chlorammonium gebildet und Stickgas entwickelt wird, indem nämlich ein Theil Ammoniak seinen Wasserstoff abgiebt, um sich mit einem anderen Theil Ammoniak in Am-

monium zu verwandeln, wobei Stickstoff frei wird. Wir werden später sehen, dass dasselbe vor sich geht, wenn man Schwefel mit Ammoniak erhitzt.

Wir können nun die Zersetzung des Chlorammoniums oder Salmiaks durch Kalkerde, deren wir uns zur Gewinnung von Ammoniakgas bedienten, verstehen. Die Kalkerde ist nämlich ein oxydirter Körper, welcher sich nicht mit dem Chlor im Chlorammonium verbinden kann, wenn er nicht zuvor reducirt wird. Aber der Wasserstoff, welcher das Ammoniak in Metall verwandelt, ist genau hinreichend, um die ganze Menge von Calcium (das metallische Radikal der Kalkerde) zu reduciren, welche zur Sättigung derjenigen Menge von Chlor erforderlich ist, womit das Ammonium verbunden war. Hierdurch entsteht nun Chlorcalcium, Ammoniakgas, welches entweicht, und Wasser, welches in der Vorlage aufgefangen wird. Wenn also die Kalkerde vom Ammonium zu Calcium reducirt wird, so verliert das Ammonium seine metallische Natur und wird in Ammoniak verwandelt, aber nicht durch die Oxydation des Ganzen, wie es z. B. mit Kalium der Fall sein würde, sondern durch Verwandlung von $\frac{1}{4}$ seines Wasserstoffs zu Wasser, welcher sich von dem Ammoniak trennt.

Als Salzbasis bietet das Ammoniak zwei verschiedene Verhältnisse dar: 1) in neutralen Sauerstoffsalzen bedarf es die Gegenwart einer Portion Wasser, dessen Wasserstoff gleich mit dem ist, welcher das Ammoniak in Metall verwandelt, gleichsam als wäre die Salzbasis darin eine Verbindung des Metalles Ammonium mit so viel Sauerstoff, als erforderlich ist, um $\frac{1}{4}$ ihres Wasserstoffs in Wasser zu verwandeln. In neutralen Haloïdsalzen hat es die genannte Menge Wasserstoff ohne Sauerstoff aufzunehmen. Wenn Ammoniak aus einem Haloïdsalze eine andere Salzbasis oxydirt ausfällt, so wird Wasser zersetzt, sowohl durch das Metall, welches vom Salzbilder geschieden und oxydirt wird, als auch durch das Ammoniak, welches sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Ammonium verbindet. Desshalb können auf diese Weise Oxyde von Metallen hervorgebracht werden, welche, wenn der Wasserstoff nicht gebunden wird, nicht das Wasser zu zersetzen vermögen. 2) In basische Salze dagegen von beiden Arten geht es ohne allen Zu-

satz von Wasser oder Wasserstoff ein, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die wasserfreien Salze der meisten Basen in Ammoniakgas bringt, von welchen dasselbe dann in grosser Menge absorbirt wird. Ein grosser Theil Chlor-, Jod- und Cyan-Metalle besitzt diese Eigenschaft in hohem Grade. Das Ammoniak verhält sich dabei, hinsichtlich der Multipeln der gewöhnlichen Sättigungscapacität der Säure oder des Salzbilders, nach welchen es sich mit den basischen Salzen verbindet, durchaus wie andere Salzbasen. Weiter unten, bei Abhandlung der Ammoniaksalze, werden wir sehen, dass Verbindungen zwischen wasserfreiem Ammoniak und wasserfreien Sauerstoffsäuren, wiewohl sie sehr selten sind, doch in der That existiren, dass ihnen aber die Eigenschaften, welche den Verbindungen des Ammoniumoxyds mit denselben Säuren eigenthümlich sind, ganz fehlen, welche Verbindungen in den meisten Fällen eine überraschende Aehnlichkeit mit den Kalisalzen von denselben Säuren haben, sowohl hinsichtlich der Krystallform, als hinsichtlich ihres Verhaltens zu einem grossen Theil anderer Körper. Wir werden dabei Verbindungen kennen lernen, in welchen sich das Ammoniak mit dem Salzbilder verbindet, ohne in Ammonium verwandelt zu werden, also ohne Stickstoff zu verlieren, und dass diese Verbindungen eine grosse Analogie mit denjenigen haben, die aus wasserfreiem Ammoniak und wasserfreien Sauerstoffsäuren gebildet werden. Es giebt also vom Ammoniak zweierlei Arten Salze; die einen kann man als Salze mit Ammoniumoxyd zur Basis betrachten, und diess ist die gewöhnlichste und am besten bekannte Art. Die andere aber hat Ammoniak zur Basis, so wie sie im Ammoniakgas existirt; sie kommen seltener vor, und werden von Wasser sogleich in die erstere Art verwandelt.

Schwefelammonium. Wenn Ammoniakgas sich mit seinem halben Volumen Schwefelwasserstoff verbindet, so können wir den Wasserstoff des letzteren als mit dem Ammoniak zu Ammonium verbunden betrachten, wodurch also Schwefelammonium entsteht. Das Ammonium lässt sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen verbinden, welche man erhält, indem man die verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums mit Chlorammonium mischt und destillirt. Nur muss

man darauf sehen, die Kalihepar nicht im Ueberschusse zuzusetzen, wenn man bestimmte niedrigere Schwefelungsstufen des Ammoniums haben will; denn die überschüssige Hepar schwefelt sich dann im Maximum, und das Ammonium geht, mit einer unbestimmten Menge Schwefel verbunden, über. Bei dieser wechselseitigen Zerlegung des Chlorammoniums und des Schwefelkaliums, verbindet sich ganz einfach das Kalium mit dem Chlor und das Ammonium mit dem Schwefel.

Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Ammoniums sind alle im Wasser und Alkohol auflöslich. Man kann einige von ihnen sogar in wasserfreier Form darstellen. Ammoniakgas wird von Schwefel nicht aufgenommen, weil der metallisirende Wasserstoff fehlt. Lässt man aber Schwefeldämpfe und Ammoniakgas zusammen durch eine glühende Röhre streichen, so wird ein Theil des Ammoniaks zerlegt, indem ein anderer Theil Ammoniak sich mit dessen Wasserstoff zu Ammonium verbindet. Es entsteht Schwefelammonium, und es wird Stickstoff entbunden *). Lässt man die Dämpfe in eine stark erkältete Vorlage treten, so schiessen darin grosse gelbe Krystalle von Schwefelammonium an, dessen Schwefelgehalt aber nicht näher bestimmt worden ist. Zuweilen bekommt man auch etwas Wasserstoffsulfid-Schwefelammonium als ein farbloses Sublimat. Vermischt man fein gepulverte kaustische (ungelöschte) Kalkerde mit Schwefel und mit Salmiak, und destillirt das Gemenge, so geht eine gelbe Flüssigkeit in die Vorlage über, welche stark in der Luft raucht und ammoniakalisch riecht. Das Rauchen wird nicht durch Anziehung von Feuchtigkeit, wie bei rauchenden Säuren, bedingt, sondern hängt von der Oxydation der flüchtigen Verbindung ab, wodurch sie als Staub niedergeschlagen wird und den sichtbaren Rauch bildet. Daher raucht sie nicht in sauerstoffgasfreien Luftarten. Diese rauchende Verbindung wurde ehemals Beguin's rauchender Geist genannt. Sie enthält nicht das höchste Schwefelammonium, welches man erhält, wenn man sie mit mehr Schwefel digerirt, wodurch eine öläbnliche Flüssigkeit erzeugt wird, die nicht mehr raucht, vermuthlich, weil

*) Durch die Hitze wird auch wohl ein Theil des Ammoniakgases in Wasserstoffgas und Stickgas zerlegt.

dieses Schwefelammonium weniger flüchtig ist. Es kann im Wasser nicht ohne Zerlegung aufgelöst werden, wobei sich der neu zugekommene Schwefel wieder abscheidet.

Das erste Schwefelammonium verbindet sich, wie das entsprechende Schwefelkalium, begierig mit elektronegativen Schwefelverbindungen. Einige Chemiker betrachten diese Schwefelbase als eine salzartige Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Ammoniak, in welcher letzteres nur mit halb so viel Schwefelwasserstoff verbunden sei, als in dem Salze, welches wir Wasserstoffsulfid-Schwefelammonium nennen. Zum Beweis aber, dass diese Verbindung nicht als ein solches Salz zu betrachten sei, dient der Umstand, dass sie sich, gleich den Schwefelbasen der einfachen Metalle, mit allen elektronegativen Schwefelverbindungen (den Sulfiden) vereinigt, und dass die daraus entspringenden Ammonium-Schwefelsalze, wenn sie krystallisationsfähig sind, mit den entsprechenden Schwefelsalzen von Kalium isomorph sind. Es ist diess ein Beweis mehr für die Richtigkeit der Ansicht, die ich oben in Betreff der Sauerstoffsalze des Ammoniums aufgestellt habe. — Das Schwefelammonium besteht aus 1 Doppelatom Ammonium und 1 Atom Schwefel, $\overset{\prime}{\text{NH}}{}^4$ oder NH^4S. Sein Atom wiegt 428,119, und in 100 Theilen enthält es 53,01 Ammonium und 46,99 Schwefel.

5. Barium.

Zur Darstellung dieses Metalles bedient man sich des Quecksilbers als negativen Leiters, auf welches man das Hydrat der Erde legt, die mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt worden ist. In diese Masse führt man einen Platindrath vom positiven Pole ein. Die elektrische Batterie muss eine grössere Anzahl Scheiben und eine grössere Intensität haben, weil sonst nur das Wasser zersetzt wird. Das erhaltene Amalgam wird in gläsernen Gefässen destillirt, die mit Wasserstoffgas gefüllt sind. Das Quecksilber verflüchtigt sich und das Barium bleibt, obgleich nicht ganz vom Quecksilber befreit, zurück. Man darf dabei die Hitze nicht bis zum Glühen treiben, weil sonst das Glas reducirt wird. Man kann auch ohne Hülfe der Elektricität das Metall erhalten, wenn die ätzende Erde in einer eisernen Röhre ge-

glüht, und Kalium in Dampfgestalt darüber geleitet wird. Man erhält dann ein Gemenge von Barium mit dem Suboxyd des Kaliums. Das Metall wird mit Quecksilber ausgezogen, und dieses scheidet man wieder durch Destillation ab. Das Barium ist dem Silber ähnlich, sinkt sowohl im Wasser als in concentrirter Schwefelsäure unter, oxydirt sich im Wasser mit Heftigkeit, entbindet Wasserstoffgas und wird in Baryterde verwandelt. In der Luft überzieht es sich allmählig mit einer Haut von Erde. Es schmilzt noch vor dem Glühen, und reducirt das Glas im Glühen, ohne verflüchtigt zu werden. Es lässt sich ein wenig platt schlagen, und scheint also nicht ganz ungeschmeidig zu sein.

Das Atom des Bariums wiegt 856,88 und wird durch Ba ausgedrückt. Das Barium hat zwei bekannte Oxydationsstufen, nämlich die Baryterde und das Bariumsuperoxyd.

a) *Die Baryterde* wurde im J. 1774 von Scheele entdeckt. Ihrer Schwere wegen wurde sie anfangs Schwererde genannt, und erhielt nachher den gleichbedeutenden Namen Baryt oder Baryterde. Sie kommt in der Natur am häufigsten mit Schwefelsäure verbunden vor, und bildet damit ein schweres, krystallisirtes Mineral, den Schwerspath; ausserdem findet sie sich zuweilen mit Kohlensäure verbunden, als sogenannter Witherit.

Aus dem schwefelsauren Baryt oder Schwerspathe bereitet man die Baryterde gewöhnlich auf folgende Weise: 8 Th. feingeschlämmter Schwerspath und 1 Th. feinstes Kohlenpulver werden sehr genau mit einander gemengt und dann mit 2 Th. Harz oder Roggenmehl zusammengerieben. Das Gemenge wird in einem hessischen Tiegel $\frac{3}{4}$ Stunden lang im Windofen einer dem Weissglühen nahe kommenden Hitze ausgesetzt. Während dieses Glühens verbindet sich die Kohle mit dem Sauerstoffe der Schwefelsäure und der Baryterde zu Kohlenoxydgas, welches entweicht, und der Schwefel bleibt mit dem Barium verbunden zurück. Harz oder Mehl werden darum zugesetzt, weil sie in der Wärme schmelzen, also in die Masse eindringen und dadurch, indem sie nachher in der Glühhitze verkohlen, eine noch innigere Beimengung von Kohle bewirken. Die geglühte Masse, ein Gemenge von Schwefelbarium mit Kohle, wird mit kochendheissem Wasser vermischt und hierauf so lange verdünnte

Salpetersäure allmählig in kleinen Antheilen zugesetzt, als noch Schwefelwasserstoffgas entbunden wird. Die heisse Auflösung wird alsdann filtrirt und der unlösliche Rückstand, welcher zuweilen noch vielen unzersetzten Schwerspath enthält, mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die Auflösung wird zur Krystallisation abgedampft. Die erhaltenen Krystalle sind salpetersaure Baryterde. Durch nochmalige Krystallisation wird sie gereinigt, und darauf in einer Retorte von echtem Porzellan so lange geglüht, bis sich beim Weissglühen kein Gas mehr entwickelt. Der Rückstand in der Retorte ist reine Baryterde. Hat man ihn nicht stark genug gebrannt, so enthält er eine Verbindung von Baryterde mit Stickstoffoxydul, die von einigen Chemikern irriger Weise für Bariumsuperoxyd gehalten wurde. Diese Zersetzung der salpetersauren Baryterde kann übrigens auch in einem bedeckten Tiegel von echtem Porzellan oder reinem Silber vorgenommen werden.

Man erhält die Baryterde auch, wenn man fein gepulverten Schwerspath eine Stunde lang mit doppelt so viel kohlensaurem Kali schmilzt, oder mit einer Auflösung desselben lange kocht. Die Schwefelsäure des Schwerspaths verbindet sich dann mit dem Kali zu schwefelsaurem Kali und die Kohlensäure mit der Baryterde; das erstere löst sich in kochendheissem Wasser auf und die kohlensaure Baryterde bleibt zurück. Auf diese Weise wird jedoch der Schwerspath nur unvollkommen zerlegt und die kohlensaure Baryterde von einer Menge noch unzerlegtem Schwerspathpulver verunreiniget. Sie muss desshalb wiederum in Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und nachher mit kohlensaurem Kali gefällt werden.

Von der Kohlensäure kann die Baryterde auf folgende Weise befreit werden: 100 Theile schwach geglühte reine kohlensaure Baryterde werden auf das Genaueste mit 6 bis 10 Th. fein gepulverter Holzkohle gemengt, dann mit etwas Tragantschleim zu einer steifen Masse, in Gestalt einer Kugel, gebildet, und in einen Tiegel eingelegt, in Kohlenpulver eingefüttert und mit einem kleineren Tiegel gut verdeckt. Der Tiegel wird hierauf $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde lang in der Esse der Hitze eines guten Blasebalges ausgesetzt. Hat man Gelegenheit, gute Steingutretorten zu erhalten, so legt man die

Masse in eine solche Retorte und setzt sie in einem Windofen so lange dem Feuer aus, als noch Gas aus der Retorte entweicht. Während der erhöhten Temperatur wird die Kohlensäure von der zugesetzten Kohle zersetzt und zu Kohlenoxydgas reducirt, welches keine Verwandtschaft zur Baryterde hat und in Gasgestalt entweicht. Die Baryterde bleibt rein zurück, jedoch mit etwas Kohlenpulver und zuweilen noch mit ein wenig unzerlegter kohlensaurer Baryterde vermengt.

Man kann auf diese Weise die ätzende Baryterde auch aus der natürlichen kohlensauren Baryterde oder dem Witherit herstellen, doch wird dieser weit schwerer zerlegt, weil seine kleinsten Theilchen dichter zusammengefügt sind, als in dem durch Fällung erhaltenen. —

Auch kann man die kohlensaure Baryterde in Salpetersäure auflösen, und sodann das salpetersaure Salz auf die vorher angeführte Weise durch Hitze zerlegen.

Die auf eine oder die andere Weise bereitete Baryterde ist nun wasserfrei und schmilzt nicht anders, als in einem brennenden Strahle von Sauer- und Wasserstoffgas, oder im Brennpunkte des Brennspiegels. Die wasserfreie Erde hat eine graulichweisse Farbe. Mit Wasser angefeuchtet, erhitzt sie sich sehr stark und zerfällt nach einer Weile zu einem feinen weissen Pulver. Mit noch mehr Wasser erhärtet sie zu einer steinharten, krystallinischen Masse. Sie löst sich in vielem kochenden Wasser in einem, vor dem Zutritte der Luft gut verwahrten Gefässe auf. Die Auflösung wird **Barytwasser** genannt. Wenn man die geklärte Auflösung in einer Retorte bis zu $\frac{2}{3}$ abdampft und abkühlen lässt, so schiesst die Baryterde in Krystallen an. Die rückständige Mutterlauge wird dann wieder bis auf $\frac{2}{3}$ abgedampft und dem Krystallisiren überlassen, welches am besten vor sich geht, wenn die Flüssigkeit stark abgekühlt wird; und diess wiederholt man, so lange noch Baryterde krystallisiren will. Die gebildeten Krystalle sind ein Hydrat der Baryterde, und mit so viel Krystallwasser verbunden, dass sie mehr wie doppelt so viel als die wasserfreie Baryterde wiegen.

Das krystallisirte Hydrat besitzt einen scharfen, ätzenden, laugenartigen Geschmack und wirkt auf lebende Thiere wie Gift. Sein specifisches Gewicht ist = 4,0. In höherer Tem-

peratur schmilzt es in seinem Krystallwasser, welches allmählig entweicht und das Hydrat ohne Krystallwasser, in Gestalt eines Pulvers, zurücklässt. Es verliert dabei die Hälfte seines Gewichts. Bei einer noch etwas höheren Temperatur, welche jedoch die Schmelzhitze des Silbers nicht zu erreichen braucht, schmilzt es für sich selbst und wird flüssig wie ein Oel. Beim Ausgiessen erstarrt es und nimmt ein krystallinisches Aussehen an, wodurch es dem geschmolzenen und gegossenen Kali nicht unähnlich wird. Es hat dabei das Wasser, wodurch es zum Hydrate wird, nicht verloren, weil dieses durch Feuer nicht ausgetrieben werden kann.

In der Luft zieht das Hydrat Kohlensäure an und zerfällt zu kohlensaurer Baryterde. Wenn Barytwasser mit der freien Luft in Berührung kommt, so überzieht es sich mit einer Rinde von kohlensaurer Baryterde, die zuletzt zu Boden fällt, und so oft von einer neuen ersetzt wird, als noch Baryterde in der Auflösung vorhanden ist. Lässt man das Barytwasser langsam gefrieren, so krystallisirt die Baryterde, und man kann auf diese Weise sehr grosse und regelmässige Krystalle erhalten. Das Baryterdehydrat wird auch von Alkohol aufgelöst; doch wird dazu 150- bis 200mal so viel kochender Alkohol erfordert.

Die Baryterde ist merkwürdig wegen ihrer starken Verwandtschaft zur Schwefelsäure, worin sie alle anderen Salzbasen übertrifft. Ihre Verbindung mit dieser Säure ist im Wasser gänzlich unlöslich, daher die Baryterde bei chemischen Versuchen benutzt wird, die Anwesenheit und Menge der Schwefelsäure zu bestimmen. Selbst bei Analysen schwefelhaltiger Stoffe ist sie das sicherste Mittel, die Menge des Schwefels auszumitteln. Diess geschieht, indem man den Schwefel durch Salpeter oder Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt, und diese sodann mit irgend einem Barytsalze niederschlägt.

Die Baryterde besteht aus 1 Atom von jedem Element, $\dot{\text{B}}\text{a}$; ihr Atom wiegt 956,88 und sie besteht in 100 Th. aus 89,55 Th. Barium und 10,45 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Barium nehmen 11,67 Th. Sauerstoff auf. Das geschmolzene Hydrat enthält 1 Atom Baryterde, verbunden mit 1 At. Wasser, $\dot{\text{B}}\text{a}\dot{\text{H}}$, sein Atom wiegt 1069,36, und es enthält 89,48 Procent Baryterde und 10,52 Procent Wasser.

b) *Das Superoxyd* wird erhalten, wenn man das Metall in Sauerstoffgas verbrennt, oder wenn ätzende wasserfreie Baryterde in einer Porzellanröhre, durch welche man Sauerstoffgas leitet, geglüht wird. Das Gas wird davon gänzlich absorbirt, und wenn Sauerstoffgas aus dem offenen Ende der Röhre herausströmt, so ist die Erde beinahe schon superoxydirt. Man setzt jedoch die Operation noch eine Weile fort, um die Baryterde völlig mit Sauerstoff zu sättigen. Man muss das Sauerstoffgas zuvor über Kalihydrat leiten, um es von Kohlensäure und Wasser zu befreien, welche beide das Superoxyd zersetzen.

Das erhaltene Superoxyd hat eine schmūzig-graue Farbe. Zu Pulver gerieben und mit Wasser vermischt, zerfällt es, ohne die geringste Entwickelung von Wärme, zum feinsten schneeweissen Pulver. Dieses Pulver ist das Hydrat des Superoxyds. Nach Liebig und Wöhler kann es ganz leicht auf die Weise bereitet werden, dass man 1 Th. wasserfreie Baryterde in einem Platintiegel bis zum anfangenden Glühen erhitzt und nach und nach 1 Th. gepulvertes chlorsaures Kali darauf streut, wobei die Baryterde auf Kosten des Sauerstoffs im chlorsauren Kali sichtbar zu Superoxyd verbrennt. Die erkaltete Masse, die ein Gemenge von Chlorkalium mit Bariumsuperoxyd ist, wird mit Wasser ausgezogen, wobei sich das Superoxyd mit Wasser in Hydrat verwandelt, und das Chlorkalium vom Wasser aufgelöst wird. Das Superoxyd wird hierauf gut ausgepresst und in der freien Luft, ohne Hülfe von Wärme, getrocknet. — Nach De Saussure erhält man dieses Hydrat in Krystallen angeschossen, wenn man Barytwasser eine Zeit lang mit einer grösseren Menge atmosphärischer Luft, die von Kohlensäure befreit ist, in Berührung lässt. Als Saussure auf den Boden einer grossen Flasche eine dünne Schicht Barytwasser gegossen, die Flasche verschlossen und 3 bis 4 Wochen lang an einer Stelle stehen gelassen hatte, deren Temperatur zwischen + 2° und 10° wechselte, hatten sich Krystalle von Superoxydhydrat von 3 bis 4 Millimeter Durchmesser gebildet.

Durch seine Eigenschaft, sich mit Wasser verbinden zu können, haben wir durch dieses Superoxyd das Superoxyd des Wasserstoffs kennen gelernt. Denn wenn eine verdünnte Säure mit dem Hydrat des Superoxyds vermengt wird, so verbindet

sich die Erde mit der Säure, das Wasser aber und der Sauerstoff, die zugleich abgeschieden werden, bilden die neue Verbindung. Uebergiesst man das Hydrat des Superoxyds mit einer Auflösung von gewissen Metallsalzen, z. B. salpetersaurem Manganoxyd, Zinnoxyd, Kupferoxyd oder Nickeloxyd, so verbindet sich die Baryterde mit der Säure, und das Metalloxyd wird superoxydirt. Man kann das Bariumsuperoxyd glühen, ohne dass es zersetzt wird, aber bei einer sehr hohen Temperatur verliert es in offenen Gefässen einen Theil seines Sauerstoffs. Sein Hydrat hingegen wird von kochendem Wasser mit Sauerstoffentbindung zersetzt; es kann weder durch Wärme, noch unter der Luftpumpe getrocknet werden. Man erhält das Hydrat des Superoxyds in krystallinischen, seidenartigen Schuppen, wenn man in Barytwasser eine Auflösung vom Wasserstoffsuperoxyd eingiesst. Durch die Leichtigkeit, womit dieses Hydrat in Erde zersetzt wird, hat es alkalischen Geschmack und reagirt alkalisch auf Pflanzenfarben.

Dieses und die Superoxyde der folgenden Erden sind von Thénard entdeckt; er fand, dass in ersterem das Barium mit doppelt so viel Sauerstoff verbunden ist, als in der Baryterde, d. h. es besteht aus 1 Atom Barium und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{Ba}$; sein Atom wiegt 1156,88, und es enthält 81,08 Proc. Barium und 18,92 Proc. Sauerstoff. Das Hydrat besteht, nach einem approximativen Versuch von Liebig und Wöhler, aus 1 At. Superoxyd und 6 At. Wasser, $\ddot{Ba}\dot{\overline{H}}^{6}$.

Schwefelbarium. Es kann auf mehrerlei Weise erhalten werden. *a*) Man glühet kaustische Baryterde in einer gläsernen Röhre, und leitet Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre, so lange noch Wasser gebildet wird, oder auch Dämpfe von Schwefelkohlenstoff, so lange diese von der Erde absobirt werden. Die heisse Erde wird, indem sie von den Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs berührt wird, glühend, und fährt fort zu glühen, so lange noch etwas davon unzersetzt ist. Mit dem Schwefelwasserstoff bekommt man reines Einfach-Schwefelbarium; mit dem Schwefelkohlenstoff aber ein Gemenge von diesem mit kohlensaurer Baryterde. *b*) Man mischt Schwefel mit kaustischer Baryterde und erhitzt das Gemenge zum Glühen in einer Retorte, und *c*) man mischt geschlämmte schwefelsaure Baryterde mit

Kohlenpulver und glüht das Gemenge in einem bedeckten Tiegel. Dieses Gemenge wird auch mit Ueberschuss an Kohlenpulver nicht selbstentzündlich. Das so gewonnene Schwefelbarium löst sich in kochendem Wasser auf und schiesst aus der gesättigten Auflösung in glänzenden, farblosen, durchsichtigen Krystallen an. Diese sind das Einfach-Schwefelbarium. Sie enthalten aber Krystallwasser. Dieses Schwefelbarium enthält 1 Atom von jedem Element, $\overset{,}{\mathrm{Ba}}$, sein At. wiegt 1048,045, und es besteht aus 80,99 Procent Barium und 19,01 Procent Schwefel.

Im Grossen erhält man, nach Liebig, das Schwefelbarium ganz leicht auf folgende Weise: 5 Theile feingeriebene schwefelsaure Baryterde (Schwerspath) werden mit 1 Th. Kohlenpulver und so viel Mehlkleister genau vermischt, dass sich die Masse in Cylinder formen lässt, die nach dem Trocknen ihren Zusammenhang behalten. Diese werden in einen Ofen, dessen Zug sich abschliessen lässt, auf eine hohe Lage Kohlen schichtweise mit Kohlen eingelegt. Nachdem die ganze Kohlenmasse in Brand gerathen ist, wird der Luftzug abgeschlossen, so dass das Feuer langsam ausgeht und der Ofen erkaltet. Nach 6 Stunden können die Cylinder, völlig durchgebrannt, herausgenommen werden, indem sie dazu nur einer gelinden, aber lange anhaltenden Glühhitze bedurften. In diesem Zustand ist alle Schwefelsäure und die Hälfte der Baryterde reducirt, so dass die gebrannte Masse aus kaustischer Baryterde und Zweifach-Schwefelbarium besteht, welche, vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser, leicht auf die Weise getrennt werden können, dass man die Masse in kochendem Wasser auflöst, wobei der grösste Theil der Erde ungelöst bleibt, und die aufgelöste beim Erkalten krystallisirt, während das Schwefelbarium aufgelöst bleibt. Die Eigenschaften dieser Schwefelungsstufe sind übrigens nicht näher untersucht. Aus ihrer Auflösung kann man vermittelst kohlensauren Natrons kohlensaure Baryterde niederschlagen, wobei zugleich eine Auflösung von Zweifach-Schwefelnatrium erhalten wird.

Werden die genannten Cylinder in voller Weissglühhitze gebrannt, so entsteht Einfach-Schwefelbarium, indem alle Baryterde reducirt wird; allein während des Erkaltens wird

auf der Oberfläche wieder ein Antheil in schwefelsaure Baryterde verwandelt.

Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Bariums sind noch nicht untersucht worden. Kocht man das Einfach-Schwefelbarium mit mehr Schwefel, so wird dieser aufgelöst und man erhält Fünffach-Schwefelbarium, das mit dem 5ten Schwefelkalium proportional ist. Auch Baryterdehydrat, mit Schwefel gekocht, bringt diese Verbindung hervor; sie enthält aber dann zugleich unterschwefligsaure Baryterde aufgelöst. Das Fünffach-Schwefelbarium ist sowohl in Wasser als Alkohol leicht löslich. Es kann nicht krystallisirt erhalten werden, sondern bildet nach dem Abdampfen im luftleeren Raum eine blassgelbe Salzmasse. In der Luft trübt sich seine Auflösung augenblicklich an der Oberfläche. Es besteht aus 1 At. Barium und 5 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{Ba}$, und enthält 54 Procent Schwefel.

Schwefelsaure Baryterde, mit Tragantschleim zu einem steifen Teige gemacht, dann getrocknet und zwischen Kohlen geglüht, giebt den *Phosphorus Bononiensis*, der, in einem luftdicht verschlossenen Glase verwahrt, wenn er dem Tageslicht ausgesetzt war, eine Weile im Dunkeln mit einem gelblichen Scheine leuchtet. (Vergl. S. 17. Th. I.)

Phosphorbarium. Es wird erhalten, wenn kaustische wasserfreie Baryterde in einem langhalsigen Glaskolben geglüht und Phosphor auf die glühende Erde geworfen wird. Es bilden sich phosphorsaure Baryterde und Phosphorbarium, die Masse schmilzt und nimmt nach dem Erkalten eine braune Farbe und metallischen Glanz an. Zu starke Hitze zerlegt wieder das Phosphorbarium, der Phosphor entweicht und die Baryterde bleibt zurück. Das Phosphorbarium zersetzt sich in Wasser und bildet unterphosphorigsaure Baryterde, unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas.

6. Strontium.

Es ist dem vorhergehenden Metalle ähnlich und wird auf dieselbe Art wie jenes dargestellt. Es sinkt in Wasser und in Schwefelsäure unter. Sein Atom wiegt 547,285 und wird mit Sr bezeichnet. Das Strontium hat zwei bekannte Oxyde, die Erde und das Superoxyd.

a) *Die Strontianerde* hat ihren Namen von Strontion in England, wo sie zuerst in Verbindung mit Kohlensäure gefunden wurde, als ein Fossil, welches man Strontianit nannte, und lange mit der nativen kohlensauren Baryterde oder dem Witherit verwechselte. Crawford und Cruikshank, besonders der letztere, vermutheten erst im Jahre 1790, dass der Strontianit eine eigene Erde enthalte, und Klaproth und Hope bewiesen diess drei Jahre später.

Die Strontianerde verhält sich zur Baryterde, wie das Natron zum Kali. Sie kommt in der Natur selten vor, und ist dann immer entweder mit Schwefelsäure oder mit Kohlensäure vereinigt.

Man erhält sie ganz auf dieselbe Weise, wie die Baryterde, rein und ätzend. Die natürliche kohlensaure Strontianerde, oder der Strontianit, wird durch Brennen mit Kohlenpulver weit leichter zerlegt, als der Witherit. Die dadurch erhaltene ätzende, wasserfreie Strontianerde ist, wie die Baryterde, unschmelzbar. Mit Wasser befeuchtet, erhitzt sie sich, und zerfällt zu einem weissen Pulver, welches, wenn es sogleich mit der richtigen Menge Wasser angerührt wird, zu einer krystallinischen Masse erhärtet. Dieses ist das Hydrat der Erde, verbunden mit Krystallwasser. Es ist im Wasser auflöslich und kann in Krystallgestalt dargestellt werden, wenn man es mit 50 bis 100 Theilen Wasser kocht, noch kochendheiss filtrirt, und in einem gut verschlossenen Glasgefässe langsam erkalten lässt, worauf kleine nadelförmige Krystalle anschiessen. Aus der rückständigen Auflösung können, durch Abdampfen im Destillationsgefäss, noch mehr Krystalle gewonnen werden. Diese Krystalle enthalten das Hydrat der Strontianerde, mit Krystallwasser verbunden. Sie sind durchsichtig, und bilden, je nachdem die Auflösung verschieden gesättigt war, oder mehr und minder schnell abgekühlt wurde, entweder Nadeln, oder zusammengehäufte Tafeln. Sie enthalten 0,68 Krystallwasser, welches sie in der Luft verlieren, während die Erde kohlensauer wird und zerfällt.

Die Strontianerde ist leichter als die Baryterde, hat auch einen weniger scharfen kaustischen Geschmack als diese, aber einen stärkeren als die Kalkerde, und ist nicht giftig, wie die Baryterde. Bei + 15° erfordern 2 Theile krystalli-

sirtes Strontianerdehydrat 104 Theile Wasser zu ihrer völligen Auflösung. Kochendes Wasser löst die Hälfte seines Gewichtes davon auf. Im Platintiegel erhitzt, verliert das Hydrat sein Krystallwasser, schmilzt aber nur erst bei sehr hoher Temperatur, ohne dabei sein Hydratwasser zu verlieren. Im Thontiegel schmilzt es mit der Masse des Tiegels zu einem grünlichen Glase zusammen. In der Löthrohrflamme ist die Strontianerde unschmelzbar, giebt aber ein so blendendes Licht von sich, dass das Auge es kaum zu ertragen vermag.

Die Strontiansalze haben die Eigenschaft, die Flammen brennender Körper schön purpurroth zu färben, z. B. wenn man den Docht eines brennenden Lichts mit ein wenig Chlorstrontium bestreicht, oder Alkohol über Baumwolle verbrennen lässt, die mit diesem Salze bestreut ist. Man bedient sich dieser Erscheinung, um Strontianerde schnell von der Baryterde zu unterscheiden.

Die beste Art, diese Erden von einander zu trennen, ist mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure, welche die Salze der Baryterde fällt, aber mit der Strontianerde ein Salz bildet, welches bei einem geringen Ueberschuss von Säure leicht auflöslich ist.

Die Strontianerde besteht aus 1 Atom von jedem Element, $\dot{Sr}$, ihr Atom wiegt 647,285 und sie enthält in 100 Theilen 84,55 Th. Strontium und 15,45 Th. Sauerstoff; das Hydrat enthält auf 1 Atom Erde 1 Atom Wasser, $\dot{Sr}\dot{\bar{H}}$, und besteht aus 85,21 Th. Strontianerde und 14,79 Th. Wasser.

b) *Strontiumsuperoxyd.* Es ist noch nicht untersucht, ob dieses auf trocknem Wege erhalten werden kann. Sein Hydrat wird in glänzenden Schuppen erhalten, wenn Strontianwasser mit dem Superoxyd des Wasserstoffs vermischt wird. Die Verhältnisse dieses Superoxyds sind denjenigen des Hydrats vom Bariumsuperoxyde gleich, aber es kann im luftleeren Raum besser getrocknet werden, obgleich nicht ohne Verlust von etwas Sauerstoff. Das Strontium nimmt darin, nach Thénard, doppelt so viel Sauerstoff wie in der Erde auf. Es besteht aus 1 At. Strontium und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{Sr}$.

Schwefelstrontium. Es wird eben so erhalten wie das Schwefelbarium. Das Einfach - Schwefelstrontium leuchtet,

wenn es dem Tageslichte ausgesetzt war, und in's Dunkle gebracht wird, mit einem röthlichen Schein. Es besteht aus 1 Atom Strontium und 1 Atom Schwefel, Sr, sein Atom wiegt 748,450, und es besteht in 100 Theilen aus 73,13 Strontium und 26,87 Schwefel. Wenn man Strontianerdehydrat mit Schwefel und Wasser kocht, und die mit Schwefel noch nicht völlig gesättigte Auflösung erkalten lässt, so setzen sich daraus, nach Gay-Lussac, gelbe, prismatische Krystalle ab, welche Zweifach-Schwefelstrontium sind. Die gelbe Auflösung enthält die höchste Schwefelungsstufe, welche nicht krystallisirt.

7. Calcium.

Es wird wie Barium dargestellt; es ist silberweiss und entzündet sich leicht an der Luft, wobei es zu Kalkerde verbrennt. Das Amalgam bekleidet sich in der Luft augenblicklich mit einer schwarzen Rinde von Kalkerde und Quecksilberoxydul. Ein sehr concentrirtes Amalgam ist dickflüssig wie Platinamalgam, und überzieht sich in der Luft mit einer so dicken schwarzen Rinde, dass die Masse fest wird. Das durch Destillation vom grösseren Theile des Quecksilbers befreite Amalgam ist fest, hart und wird in der Luft mit einer weissen Kalkrinde überzogen.

Das Atom des Calciums wiegt 256,019 und wird durch Ca bezeichnet. Dieses Metall hat zwei bekannte Oxyde:

a) *Die Kalkerde;* sie ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und macht einen häufigen Bestandtheil der Masse unseres Erdkörpers aus. Sie kommt niemals rein, sondern stets in Verbindung mit Säuren vor, z. B. mit Kohlensäure in der Kreide, dem Marmor, Kalkspath, Kalkstein, in den Schneckenschalen; mit Schwefelsäure in den verschiedenen Arten von Gyps, mit Phosphorsäure in den thierischen Knochen, und mit Kieselsäure in vielen Mineralien.

Um die Kalkerde rein zu erhalten, braucht man bloss kohlensauren Kalk in einem Windofen zwischen Kohlen zu brennen, wobei die Kohlensäure entweicht und die Kalkerde rein und ätzend zurückbleibt. Zu chemischem Gebrauche wendet man dazu den weissen Marmor an, der bei den Bildhauerarbeiten abfällt, oder auch Schnecken- und Austerschalen, und im Nothfalle Bergkalk oder Kreide. Der Kalk von

Schneckenschalen ist bisweilen von Schwefelcalcium, das vom Schwefel thierischer Stoffe herrührt, und von etwas phosphorsaurem Kalk verunreinigt.

In den Gewerben ist unter dem Namen gebrannter oder ungelöschter Kalk eine Art ätzende Kalkerde bekannt, die man durch Brennen des gemeinen Uebergangs-Kalksteins in besonders dazu eingerichteten Oefen erhält; allein diese Kalkerde ist unrein, mehr oder weniger grau oder gelblich von Farbe, und enthält Thonerde, Kieselsäure, Eisenoxyd, zuweilen auch etwas Talkerde und Manganoxyd.

Wenn Marmor, Kreide oder Austerschalen zwischen glühenden Kohlen gebrannt werden, so werden die Stücke auf der Oberfläche grau und bräunlich, von der Asche, die sich daran hängt und zuweilen mit der Kalkerde zusammenschmilzt. Diese unreine Rinde muss man abschaben und jedes Stück entzweibrechen, weil es zuweilen der Fall ist, dass inwendig noch ein unzersetzter Kern von kohlensaurer Kalkerde sitzt, der vom gebrannten abgesondert werden muss. Die gebrannte Kalkerde wird in wohl verschlossenen Gefässen, am besten in verkorkten Glasflaschen, aufbewahrt. Wenn unreine Kalkarten bei zu hoher Temperatur gebrannt werden, so verbindet sich die Kalkerde genauer mit den fremdartigen Beimengungen, verliert an Aetzkraft und an Vermögen, in Wasser zu zerfallen, und wird todtgebrannt genannt.

Um der Verunreinigung der Kalkstücke auf ihrer Aussenseite vorzubeugen, hat man vorgeschlagen, den Marmor oder Kalkspath in einem bedeckten Tiegel oder in einer steinernen Retorte zu brennen. In diesem Falle wird aber eine vielfach grössere Hitze zur Austreibung der Kohlensäure erfordert, und wenn man den Kalk zu stark zusammendrückt und einer zu schnellen Hitze aussetzt, so schmilzt er um den Rand des Tiegels herum, ohne seine Kohlensäure zu verlieren, und widersteht dann noch mehr der Einwirkung des Feuers. Leitet man dagegen Wasserdämpfe über den Kalk, wenn das Brennen in der Retorte geschieht, so entwickelt sich die Kohlensäure weit schneller und der Kalk wird fast eben so bald durchgebrannt als im offenen Feuer. Diese Erscheinung wird nicht bloss durch die Wasserdämpfe, sondern auch durch die atmosphärische Luft und durch jede andere Gasart, mit Ausnahme des kohlensauren Gases, be-

wirkt. Die Ursache davon ist, dass das kohlensaure Gas in einer anderen Gasart sich leichter verflüchtigt, als wenn es die Schicht von reinem kohlensauren Gase heben muss, welches den Apparat anfüllt und durch seine Trägheit oder seinen Druck der Entwickelung des übrigen entgegenwirkt. Dieses Verhältniss ist ganz einerlei mit dem, wenn das Wasser in einer mit Wassergas gesättigten Luft nicht mehr verdunstet, dagegen aber sich desto schneller verflüchtiget, je öfter die Luft über der Oberfläche desselben wechselt. Ich muss hierbei nochmals erinnern, dass, obgleich alle anderen Luftarten, mit Ausnahme derjenigen, welche entwickelt werden soll, ganz auf gleiche Weise, wie das Wassergas, wirken, das letztere doch den Vorzug verdient, theils wegen seiner leichten Anwendung, theils weil es sich wieder verdichtet, ohne in dem Gase eine andere Beimengung zurückzulassen, als die atmosphärische Luft, die im Wasser enthalten ist, wenn man dasselbe ungekocht in den Apparat bringt.

Will man zu chemischem Behuf eine Kalkerde haben, die ganz vollkommen frei von Kohlensäure ist, so löscht man sie mit ein wenig Wasser, und brennt sie von Neuem sehr stark in einem bedeckten Platintiegel. Auf diese Weise erhält man sie ohne Schwierigkeit so ätzend, dass sie sich in Salpetersäure ohne das mindeste Brausen auflöst.

Die reine Kalkerde ist weiss und fühlt sich in Stücken leicht an, wiewohl ihr specifisches Gewicht 2,3 beträgt. Sie ist unschmelzbar und hat einen scharfen, ätzenden Laugengeschmack, und, wenn sie mit Wasser übergossen wird, einen eigenthümlichen Geruch, fast wie Lauge. Zum Wasser hat sie eine starke Verwandtschaft; wenn man gebrannten Kalk damit übergiesst, zischt er, als ob man Wasser auf heissen Sand gösse, und zerfällt zu einem weissen voluminösen Pulver, welches das Hydrat der Kalkerde ist. Sogar Kalkerde, die mit Schnee zusammengerieben wird, entwickelt Wärme. Man hat das Kalkhydrat gelöschten Kalk, zum Unterschiede von ungelöschtem, genannt, worunter man im gemeinen Leben ätzende und wasserfreie Kalkerde versteht. Uebergiesst man sie mit mehr Wasser, als zu ihrem Löschen erfordert wird, so erhärtet sie beim Austrocknen zu einer festen, zusammenhängenden Masse. — In der Luft zerfällt der gebrannte Kalk

allmählig, während er Feuchtigkeit und Kohlensäure an sich zieht, mit welcher letzteren er langsamer als die Baryt- und Strontianerde gesättiget wird. Man nennt ihn dann zerfallenen Kalk. Der Unterschied zwischen dem gelöschten und zerfallenen Kalk liegt darin, dass der erstere aus Kalkerdehydrat besteht, der letztere aber ein Gemenge aus Kalkerdehydrat und kohlensaurer Kalkerde ist, welches um so mehr von der letzteren enthält, je älter es ist.

Das Kalkerdehydrat wird ebenfalls, jedoch in weit geringerer Menge als die beiden vorhergehenden Erden, in Wasser aufgelöst. Ein Theil Kalkerde erfordert 450 bis 520 Theile Wasser zu seiner vollkommenen Auflösung. Der Unterschied zwischen seiner Auflöslichkeit im kalten und warmen Wasser ist wenig untersucht. Dalton hat aber gezeigt, dass kaltes Wasser eine grössere Menge davon auflöse, als warmes. Nach seiner Angabe würden zur Auflösung eines Theils wasserfreier Kalkerde 1270 Th. kochendes Wasser und nur 778 Theile $+ 15^0$ warmes Wasser erforderlich sein; daher trübt sich auch kalt bereitetes Kalkwasser, wenn man es aufkocht.

Eine Auflösung von Kalkerdehydrat in Wasser nennt man Kalkwasser. Es überzieht sich in der Luft mit einer Haut von kohlensaurer Kalkerde, die späterhin zu Boden sinkt, worauf sich eine neue bildet, was sich so lange wiederholt, bis die Kohlensäure der Luft den ganzen Kalkgehalt der Auflösung niedergeschlagen hat, ganz so wie beim Baryt- oder Strontianwasser. Kocht man das Kalkwasser in einer Retorte zur Hälfte ein und lässt es dann langsam abkühlen, so schiesst die Kalkerde daraus in kleinen nadelförmigen Krystallen an. Gay-Lussac hat gefunden, dass, wenn man Kalkwasser unter der Glocke der Luftpumpe abdunstet, das Kalkerdehydrat in regelmässigen sechsseitigen Prismen krystallisirt. Ob es Krystallwasser enthält, ist unbekannt.

Zur Kieselsäure hat die Kalkerde starke Verwandtschaft, und schlägt sie aus ihrer Auflösung in ätzendem Alkali nieder. Das Kalkhydrat verbindet sich sogar mit feinem und gröberem Quarzsande, wenn die Erde ungelöscht damit vermengt und dann mit Wasser übergossen wird. Sie erhärtet dabei zu einer steinartigen Masse, die man Mörtel nennt. —

Das Kalkwasser löst verschiedene Metalloxyde auf, namentlich die von Blei und Quecksilber.

Die Kalkerde unterscheidet sich von den übrigen Erden charakteristisch dadurch, dass sie mit der Chlorwasserstoffsäure ein sehr zerfliessliches Salz (Chlorcalcium) bildet, und dass sie mit Schwefelsäure ein voluminöses, in Wasser schwerauflösliches Salz (Gyps) hervorbringt.

Die Kalkerde wird im gemeinen Leben, in Fabriken und Künsten zu unzählig vielen Dingen angewandt. Am häufigsten benutzt man sie als Mörtel und zum Düngen der Aecker. Im letztern Falle wirkt sie jedoch nicht als Nahrungsstoff für die Gewächse, sondern nur dadurch, dass sie die in der Erde enthaltenen organischen Ueberreste schnell zerlegt, und diese dadurch für den Vegetationsprozess tauglicher macht.

Die Kalkerde enthält 1 Atom von jedem Element, $\dot{Ca}$, ihr Atom wiegt 356,019, und sie besteht aus 71,91 Proc. Calcium und 28,09 Proc. Sauerstoff. In ihren Verwandtschaften steht sie meistens dem Baryt, Strontian, Kali und Natron nach, geht aber stets dem Ammoniak und der Talkerde vor.

Das Kalkerdehydrat enthält 1 At. Kalkerde und 1 At. Wasser, $\dot{Ca}\dot{\bar{H}}$, sein Atom wiegt 468,5, und es besteht aus 76 Proc. Erde und 24 Proc. Wasser.

b) *Das Superoxyd.* Ob dieses auf trockenem Wege erhalten werden kann, ist unbekannt. Man erhält das Hydrat des Superoxyds, wenn in eine Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd Kalkwasser in kleinen Portionen getröpfelt wird, wobei nach einigen Augenblicken sich glänzende, kleine Schuppen abscheiden. Wird viel Kalkwasser auf einmal zugesetzt, so schlägt es sich in Form eines weissen Pulvers nieder. Es wird von selbst zersetzt, wenn es unter Wasser gelassen wird, und diese Zersetzung wird sehr befördert, wenn man es erwärmt. Beim Trocknen im luftleeren Raume wird es grösstentheils zersetzt. Nach Thénard ist das Calcium darin mit doppelt so viel Sauerstoff, wie in der Kalkerde, verbunden; es besteht aus 1 At. Calcium und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{Ca}$.

Schwefelcalcium. Dieses wird eben so gewonnen wie das Schwefelbarium. Auf trockenem Wege erhält man nur das Einfach-Schwefelcalcium. Es ist ein weisser, in's Röth-

liche ziehender Körper, der in Wasser sehr wenig auflöslich ist, und auch von demselben gar nicht verändert wird, wenn er auch sehr lange darunter aufbewahrt wird. Die Auflösung in Wasser ist farblos, schmeckt hepatisch und zugleich alkalisch. Im luftleeren Raum abgedampft, bleibt das Schwefelcalcium in weissen Krystallen auf den Wänden des Gefässes zurück. Das Einfach-Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln wie das Schwefelbarium. Es wurde daher vormals Cantons Phosphor genannt. Es besteht aus 1 At. Calcium und 1 At. Schwefel, $\overset{\prime}{Ca}$, sein Atom wiegt 457,184 und es enthält 56 Proc. Calcium und 44 Proc. Schwefel.

Wird Kalkerdehydrat mit Schwefel und Wasser gekocht, so setzen sich, wenn die mit Schwefel noch nicht ganz gesättigte Flüssigkeit langsam abgekühlt wird, rothgelbe, nadelförmige, 4- oder 6seitige Prismen daraus ab, welche sich, nach dem Trocknen im luftleeren Raum, in der Luft unverändert erhalten. Sie schmecken scharf alkalisch und hepatisch. Im feuchten Zustand oxydiren sie sich. Diese Krystalle sind, nach Herschel, *Zweifach-Schwefelcalcium*, bestehend aus 1 Atom Calcium und 2 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime}{Ca}$. Es enthält 3 Atome Krystallwasser, $\overset{\prime\prime}{Ca}\dot{\bar{H}}^{3}$, welches 33,89 Proc. ausmacht, und beim gelinden Erhitzen im luftleeren Raum ausgetrieben werden kann, wobei das Zweifach-Schwefelcalcium als ein weisses Pulver zurückbleibt. Die Krystalle erfordern 400 Th. Wasser von + 16° zur Auflösung; weniger kochendheisses. Man soll eine grössere Menge von Krystallen erhalten, wenn man die Flüssigkeit mit dem überschüssigen Schwefel und Kalk erkalten lässt.

Wird kaustische Kalkerde, oder besser Einfach-Schwefelcalcium, mit Wasser und Schwefel gekocht, so löst sich so viel Schwefel auf, bis das Calcium mit 5mal so viel Schwefel wie im Einfach-Schwefelcalcium verbunden ist, das heisst: es entsteht *Fünffach-Schwefelcalcium*. Wendet man kaustische Kalkerde an, so enthält die Auflösung ausserdem Zweifach-Schwefelcalcium und unterschwefligsaure Kalkerde. Man bedient sich dieser Auflösung bei den Bleichereien zum Beuchen, da sie wohlfeiler ist als Pottaschenlauge. Dieses Schwefelcalcium ist in Alkohol löslich; es kann nicht krystallisirt erhalten werden, sondern trocknet im luftleeren Raum zu einer schön gelben Masse ein. Bei der

trocknen Destillation geht Schwefel weg, und es bleibt Einfach-Schwefelcalcium zurück. Es besteht aus 1 Atom Calcium und 5 At. Schwefel, $\overset{''''}{Ca}$, sein Atom wiegt 1261,844, und es enthält 20,29 Proc. Calcium und 79,71 Proc. Schwefel.

Phosphorcalcium. Wenn man auf Kalkerde, die man in einem langhalsigen Kolben über der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, Phosphor in kleinen Stücken wirft, so entsteht ein Gemenge von phosphorsaurer Kalkerde und Phosphorcalcium. Die Erde schwillt auf und wird chocolatebraun; man setzt einen Ueberschuss von Phosphor zu, welchen man bei gelinder Hitze abdestillirt. Wenn die Hitze zu hoch steigt, so ändern sich die Verwandtschaften. Der Phosphor entweicht und nur die Kalkerde bleibt zurück. — Das Phosphorcalcium zersetzt das Wasser mit grosser Leichtigkeit und entbindet Phosphorwasserstoffgas unter Bildung von unterphosphorigsaurer Kalkerde. Mann muss es nicht mit nassen Händen berühren, denn es entzündet sich dann leicht und brennt. Mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, giebt es selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff in grosser Menge und bietet eine leichte Methode dar, sich grosse Quantitäten dieses Gases zu verschaffen.

8. Magnesium.

Dieses Metall wurde, mit Quecksilber verbunden, zuerst von H. Davy dargestellt, dem es aber nicht glückte, dasselbe quecksilberfrei zu erhalten. Bussy, welcher später versuchte, dasselbe nach der Methode zu reduciren, nach welcher Wöhler die Radikale einiger der folgenden Erden hergestellt hatte, nämlich durch Zersetzung der wasserfreien Chlorverbindung mit Kalium, erhielt es in reinem Zustand. Nach Liebig verfährt man hierbei am besten folgendermaassen: Man bereitet sich wasserfreies Chlormagnesium, indem man eine Auflösung von Salmiak und eine Auflösung von Talkerde in Chlorwasserstoffsäure, zu gleichen Theilen mit einander vermischt, zur Trockne abdampft, und das trockene Gemenge nach und nach in einen glühenden Platintiegel einträgt, in welchem man es so lange zu erhitzen fortfährt, bis aller Salmiak vertrieben ist, und die Masse ruhig fliesst. Nach dem Erkalten ist sie farblos, durchscheinend, blättrig-krystallinisch; sie ist wasserfreies Chlormagnesium. — Auf den Boden einer geraden,

an dem einen Ende zugeschmolzenen, 3 bis 4 Linien weiten Glasröhre legt man 10 bis 20 Stück erbsengrosse Kugeln von Kalium, und darüber Stücke von Chlormagnesium. Diese werden über glühenden Kohlen erhitzt, so dass sie eben zu schmelzen anfangen, und in diesem Augenblick neigt man die Röhre, so dass das geschmolzene Kalium zwischen das Chlormagnesium fliesst, wo dann das Magnesium unter starker Feuererscheinung reducirt wird. Nach dem Erkalten wird die Masse in Wasser gebracht, wobei sich das gebildete Chlorkalium auflöst, und das reducirte Magnesium in Gestalt grösserer oder kleinerer geschmolzener Kügelchen abscheidet.

In Verbindung mit Quecksilber kann man das Magnesium auch durch die Einwirkung der Elektricität erhalten. In dieser Absicht muss man ein Gemenge von einem Talkerdesalz mit Talkerdehydrat bereiten, weil für sich dieses letztere in dem Wasser, womit es angerührt wird, fast ganz unlöslich ist. Das Magnesium vom Quecksilber zu befreien, ist viel schwieriger, als bei den vorhergehenden Metallen, weil es das Glas zu reduciren anfängt, ehe noch alles Quecksilber verflüchtigt ist.

Das Magnesium ist silberweiss, stark glänzend, und lässt sich hämmern und feilen. Es ist sowohl in der Luft, als in kaltem und warmen Wasser unveränderlich. Mit Chlorkalium als Fluss bedeckt und in einem Tiegel erhitzt, lassen sich die einzelnen Kugeln bei einer Temperatur zusammenschmelzen, die den Schmelzpunkt des Silbers nicht zu übersteigen scheint. Von Säuren, selbst den schwachen, wird das Magnesium unter Wasserstoffgas-Entwickelung aufgelöst. Bei einer Temperatur, wobei grünes Glas erweicht, entzündet es sich und verbrennt mit grossem Glanz zu Talkerde. Geschieht diess auf Glas, so entsteht unmittelbar auf der Stelle, wo das Metall lag, ein schwarzbrauner Flecken, vermuthlich von reducirtem Kiesel. Mit Schwefel verbindet es sich nicht beim Schmelzen, aber in Chlorgas entzündet es sich.

Das Atom des Magnesiums wiegt 158,352, und wird mit Mg ausgedrückt *). Das Magnesium hat nur ein einziges Oxyd, nämlich:

Die

*) Das Magnesium hat von verschiedenen Chemikern verschiedene Namen erhalten. Humphry Davy nannte es Magnium, um es

Die Talkerde. Im Anfange des vorigen Jahrhunderts verkaufte man in Rom ein weisses Pulver, unter dem Namen *Magnesia alba*, das alle Krankheiten heilen sollte. Zehn Jahre nachher fand man, dass sich dieses Pulver, welches man für Kalkerde hielt, aus dem Bittersalz ziehen lasse, und 1755 bewies Black, dass es eine eigene Erdart sei. Sie wird bald Magnesia, bald Bittererde, bald Talkerde genannt; das letztere, weil sie einen Bestandtheil des Talkes ausmacht. Sie kommt weniger häufig, als die Kalkerde, aber doch in allen drei Naturreichen vor.

Man erhält sie aus der schwefelsauren Talkerde, die gewöhnlich englisches oder Bittersalz genannt, und aus einigen Quellen in England und Deutschland im Ueberflusse gewonnen wird. Man löst 1 Theil schwefelsaure Talkerde in 6 Theilen kochendem Wasser auf, und vermischt die filtrirte, noch heisse Auflösung mit einer ebenfalls kochendheissen Auflösung von 1 Theil reinem, kieselfreien, kohlensauren Kali in 4 Theilen reinem Wasser. Dabei entsteht ein Niederschlag, welcher abgesondert, gewaschen und getrocknet wird. Er besteht aus kohlensaurer Talkerde, und in der Auflösung bleibt schwefelsaures Kali zurück. Die Fällung muss bei Siedehitze geschehen, weil sonst die, für die Talkerde zu grosse Menge der Kohlensäure des Kali's einen grossen Theil davon aufgelöst hält. Der erhaltene Niederschlag wird bis zum Glühen erhitzt, wobei er seine Kohlensäure fahren lässt, und die Talkerde als ein weisses Pulver rein zurückbleibt. Sie ist für sich gänzlich unschmelzbar, selbst im Brennpunkte des Brennspiegels, und vermindert die Leichtschmelzbarkeit anderer Erdgemenge. Mit Wasser zu einer Kugel geformt und darauf hart und lange gebrannt, wird sie leuchtend, wenn man sie im Dunklen gegen eine warme Eisenplatte streicht.

Die reine Talkerde erhitzt sich nicht mit Wasser, verbindet sich aber damit in fester Gestalt. Die Talkerde ist, wie die Kalkerde, in kaltem Wasser leichter auflöslich, als in kochendem. Nach Fife werden 36000 Theile kochendes Wasser erfordert, um 1 Theil gebrannte Talkerde aufzulösen, da sie sich hingegen in 5142 Theilen Wasser von $+15^{\circ}$ auf-

nicht mit Manganesium zu verwechseln, welcher Name nach der älteren Nomenclatur dem Mangan (*Manganium*) gegeben wird. Einige deutsche Chemiker haben es sogar Talcium nennen wollen.

lösen lässt. Ihr specifisches Gewicht beträgt 2,3. Ihre alkalische Reaction ist schwach, aber deutlich. Das Hydrat der Talkerde kommt in der Natur in weissen, glänzenden Schuppen krystallisirt vor; man hat es in Nordamerika bei Hoboken, und in Europa auf den Orkney-Inseln, an beiden Stellen in Serpentin, gefunden. Es zieht keine Kohlensäure aus der Luft an. Umgekehrt verhält sich in dieser Hinsicht das künstliche Hydrat zufolge seines pulverförmigen Zustandes.

Mit Säuren bildet sie sehr bitter, widerlich schmeckende Salze, woher sie auch den Namen **Bittererde** erhalten hat. Von anderen Erden zeichnet sie sich hauptsächlich durch die Eigenschaft aus, mit Schwefelsäure ein leichtlösliches, neutrales, bitteres Salz zu geben, wogegen die andern alkalischen Erden schwerlösliche, und die eigentlichen Erden süsse oder zusammenziehende Salze mit dieser Säure bilden. Ein charakteristisches Kennzeichen für die Talkerde ist, dass, wenn man sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd vermischt, eintrocknet und, z. B. in der Löthrohrflamme, stark glüht, sie nach dem Erkalten rosenroth wird.

Die Talkerde enthält 1 Atom von jedem Element, $\dot{M}g$, ihr Atom wiegt 258,352, und sie besteht in 100 Theilen aus 61,29 Magnesium und 38,71 Sauerstoff. Das Hydrat besteht aus 1 At. Talkerde und 1 At. Wasser, $\dot{M}g\dot{\bar{H}}$, und enthält 30,32 Procent Wasser und 69,68 Procent Talkerde. In den Graden ihrer Verwandtschaft wetteifert sie mit dem Ammoniak, welches bisweilen von ihr ausgetrieben wird, dagegen aber umgekehrt auch die Talkerde zum Theil niederschlägt. Ammoniak und Talkerde bilden ausserdem mit den meisten Säuren häufig Doppelsalze. — Die Talkerde wird viel in der Medicin benutzt.

Schwefelmagnesium. Es ist sehr wenig bekannt. Durch Schmelzen von Schwefel mit Magnesium oder mit Talkerde bekommt man es nicht, denn der Schwefel geht bei der zu seiner Verflüchtigung nöthigen Hitze fort und die Talkerde bleibt rein zurück. Kocht man reine Talkerde mit Wasser und Schwefel, so löst sich nach und nach etwas Schwefelmagnesium auf, die Auflösung geht aber nur mit Schwierigkeit und in kleiner Menge vor sich. Durch Vermischung einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit Auflösungen von anderen Schwefelmetallen, z. B. von Schwefelbarium, bekommt man Auflösungen von Schwefelmagnesium, indem das Barium sich mit dem

Sauerstoff und der Schwefelsäure der Talkerde verbindet und niederschlägt. Die beste Art, auf nassem Wege Schwefelmagnesium zu bereiten, besteht darin, dass man Talkerdehydrat in Wasser vertheilt und einen Strom von Schwefelwasserstoff hineinleitet, bis ein Theil der Erde aufgelöst ist. Man filtrirt alsdann die Auflösung und bringt sie in einer Retorte zum Kochen. Indem der nicht zersetzte Schwefelwasserstoff entweicht, schlägt sich eine weisse, schleimige Masse nieder, welche Schwefelmagnesium ist. Auch erhält man dasselbe, wenn man eine kochende Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit einer Auflösung von Wasserstoffsulfid-Schwefelkalium vermischt. Es enthält in diesem Zustande eine nicht bestimmte Quantität chemisch gebundenes Wasser; Säuren lösen dasselbe augenblicklich und unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf. Es besteht aus 1 Atom Magnesium und 1 At. Schwefel, $\acute{\mathrm{Mg}}$, sein Atom wiegt 359,517, und es enthält 44,05 Procent Magnesium und 55,95 Procent Schwefel. — Die Eigenschaften des gelben Schwefelmagnesiums, welches man in aufgelöster Form erhält, wenn man das Fünffach-Schwefelbarium mit schwefelsaurer Talkerde fällt, sind noch nicht untersucht.

9. Aluminium.

Der Name dieses Metalles kommt von Alumen, der lateinischen Benennung des Alauns, eines Doppelsalzes aus Thonerde, Kali und Schwefelsäure.

Nach vielen missglückten oder nur unvollständig geglückten Versuchen, theils von Davy, theils von mir und von Oersted, gelang es endlich Wöhler, dieses Metall isolirt darzustellen. Oersted hatte entdeckt, dass, wenn man über ein inniges Gemenge von Thonerde und Kohlenpulver in der Glühhitze Chlorgas leitet, ein wasserfreies Chloraluminium entsteht, welches bis dahin noch nicht bekannt gewesen war. Aus diesem Chloraluminium, indem er es mit Kalium erhitzte, schied Wöhler das Aluminium ab. Der Versuch kann nicht in einem Glasgefässe vorgenommen werden, weil die Reduction von einer sehr heftigen Feuer-Entwickelung begleitet ist. Am besten eignet sich dazu ein kleiner Porzellantiegel oder ein Platintiegel, dessen Deckel man hierbei mittelst eines Drathes befestigen muss. Auf den Boden des Tiegels legt man einige, von

anhängendem Steinöl wohl befreite, Stücke von kohlenstofffreiem Kalium und bedeckt diese mit, dem Volumen nach, ungefähr gleich viel Chloraluminium-Stückchen. Hierauf erhitzt man den, mit seinem Deckel fest bedeckten Tiegel über der Weingeistlampe, anfangs gelinde, wenn er von Porzellan ist, damit er nicht bei der im Inneren vor sich gehenden Feuerentwickelung springe, und dann stärker, bis letztere vorbei ist, was noch lange vor dem Glühen eintritt. Der Moment der Reduction giebt sich durch ein Geräusch und durch plötzliches Erglühen der Wände des Tiegels zu erkennen. Mit den Quantitäten der beiden sich zersetzenden Stoffe muss man es so einrichten, dass weder so viel Kalium vorhanden ist, dass die reducirte Masse alkalisch wird, noch so viel überschüssiges Chloraluminium, dass man davon im Moment der Reduction sich verflüchtigen sieht. — Die reducirte Masse ist in der Regel völlig geschmolzen und schwarzgrau. Man lässt den Tiegel vollkommen erkalten und wirft ihn alsdann in ein grosses Glas voll Wasser, worin sich die Salzmasse, unter schwacher Entwickelung eines übelriechenden Wasserstoffgases, auflöst und dabei ein graues Pulver abscheidet, das bei näherer Betrachtung, besonders im Sonnenscheine, als aus lauter kleinen Metallflittern bestehend erscheint. Nachdem es sich abgesetzt hat, giesst man die Flüssigkeit ab, bringt es auf ein Filtrum, wäscht es mit kaltem Wasser aus und trocknet es. Es ist das Aluminium.

In diesem Zustande bildet das Aluminium ein graues Pulver, sehr ähnlich dem Pulver von Platin; meist bemerkt man darin auch nach dem Trocknen grössere metallglänzende Flitter, und zuweilen auch kleinere, etwas zusammenhängende, wie schwammige Massen von mattem, zinnweissen Metallglanz. Unter dem Polirstahl nimmt auch das Pulver sehr leicht vollkommen zinnweissen Metallglanz an, und in einem Achatmörser gerieben, lässt es sich etwas zusammendrücken, und bildet dann grössere, metallglänzende Flitter. In diesem pulverförmigen Zustand leitet das Aluminium so wenig die Elektricität, dass es, als Zwischenglied in einem hydroelektrischen Paare angewendet, die Wirkung gänzlich unterbricht, wiewohl nicht zu bezweifeln ist, dass es im zusammenhängenden Zustande ein besserer Leiter sein werde. — Bei einer Hitze, wobei Roheisen schmilzt, ist es nicht schmelzbar.

Erhitzt man das Aluminium bis zum Glühen an der Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit grossem Glanze zu weisser Thonerde. Streut man das pulverförmige Metall in eine Lichtflamme, so bildet jedes Stäubchen einen sprühenden Funken, eben so glänzend wie verbrennendes Eisen. In reinem Sauerstoffgase verbrennt es mit einem Glanze, den das Auge kaum zu ertragen vermag, und mit einer so starken Wärme-Entwickelung, dass die dabei entstehende Thonerde wenigstens theilweise schmilzt, und eine solche Härte annimmt, dass sie nicht bloss Glas ritzt, sondern dasselbe schneidet. Um sich zu entzünden, muss indessen das Aluminium, selbst im Sauerstoffgase, bis zum Glühen erhitzt werden.

In Wasser oxydirt sich das Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur nicht, und Wasser kann von darin liegenden, blanken Aluminiumblättchen abdunsten, ohne dass letzteres seinen Glanz verliert. Erwärmt man aber das Wasser bis fast zum Kochen, so fängt das Metall an, schwach Wasserstoffgas zu entwickeln, was selbst nach dem Erkalten noch längere Zeit fortdauert, endlich aber wieder ganz aufhört. Jedenfalls geht diese Oxydation nur äusserst langsam vor sich; dagegen löst sich das Metall in verdünnten Säuren unter Wasserstoffgas-Entwickelung schnell auf. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es nur beim Erhitzen aufgelöst. In den Auflösungen der kaustischen Alkalien, selbst in Ammoniak, löst es sich, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, ganz leicht auf, und das Ammoniak behält dabei die gebildete Thonerde aufgelöst, von der es, wenn sie ihm schon fertig gebildet dargeboten wird, nur Spuren aufzulösen vermag. Wegen dieser Auflöslichkeit des Aluminiums in kaustischen Alkalien ist es bei der Darstellung desselben nothwendig, keinen Ueberschuss von Kalium anzuwenden, weil sich sonst mit dem Kalium zugleich Aluminium unter Wasserstoffgas-Entwickelung auflösen würde. Auch muss man, um so viel wie möglich die Einwirkung von möglicherweise gebildetem Kali zu vermeiden, die reducirte Masse mit einer grossen Menge Wasser auf einmal behandeln. —

Das Atom des Aluminiums wiegt 171,166; indessen kennt man bis jetzt noch keine Verbindungen, in welchen es anders als zu einem Doppelatom enthalten wäre. Dieses bezeichnen wir mit Al, und sein Gewicht ist 342,332.

Wir kennen bis jetzt nur ein einziges Oxyd von diesem Metall, nämlich die

Thonerde. Diese Erde ist eine der häufigsten Bestandtheile unsers Erdballs. Man findet sie zuweilen in ungebundenem Zustande und krystallisirt; dieses Mineral wird Corund genannt. Ist sie dabei durchsichtig und gefärbt, so bildet sie zwei Edelsteine, den Rubin und den Saphir. Sie kommt ferner mit Kali und Kieselsäure in den gewöhnlichsten Gemengtheilen des Granits und Gneises, dem Feldspath und dem Glimmer, so wie in einer sehr grossen Anzahl anderer Mineralien vor.

Aus dem Alaun wird sie auf folgende Art bereitet: Gewöhnlicher Alaun wird in kochendem Wasser aufgelöst und einige Male nacheinander umkrystallisirt, um ihn von einem geringen Gehalt an Eisenoxyd zu befreien, welches ihm hartnäckig anhängt. Eine Probe, dass der Alaun eisenfrei sei, ist, dass er sich klar und ohne Rückstand in einer Lauge von kaustischem Kali auflöst. Enthält er Eisenoxyd, so setzt sich dasselbe sogleich, oder nach einigen Stunden in gelben Flocken ab. Der gereinigte Alaun wird nun in kochendem Wasser aufgelöst, und die Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali so lange vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, worauf etwas kohlensaures Kali im Ueberschuss zugesetzt wird, womit die Flüssigkeit gelinde digerirt wird, um ein basisches Salz von Thonerde und Schwefelsäure zu zersetzen, welches anfangs vom Alkali niedergeschlagen wurde. Der Niederschlag wird auf ein Filtrum genommen und wohl ausgewaschen, worauf er in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und dann, nachdem die Flüssigkeit, wenn sie nicht klar war, filtrirt worden ist, mit kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak ausgefällt wird. Der Grund dieses letzteren Verfahrens ist, dass sich die Thonerde, wenn sie mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali gefällt wird, mit einem nicht unbedeutenden Antheile des Salzes verbindet, welches dann nicht mehr mit Wasser ausgezogen werden kann. Fällt man dagegen die Alaunauflösung sogleich mit Ammoniak, so ist der Niederschlag ein basisches Salz, aus welchem das Ammoniak nicht alle Schwefelsäure auszuziehen vermag. Auch der Niederschlag aus der Chlorwasserstoffsäure ist ein basisches Salz,

wenn nicht ein Ueberschuss von Ammoniak zugesetzt wird. Der erhaltene Niederschlag ist sehr voluminös und erfordert ein sehr lange fortgesetztes Auswaschen, um ihn von allen Antheilen der Flüssigkeit zu befreien, aus welcher er gefällt wurde; beim Trocknen schrumpft er bis zu wenigen Procenten vom Volumen der feuchten Masse zusammen. Er ist nun das Hydrat der Thonerde, welches beim Glühen reine Thonerde liefert. 100 Th. Alaun geben nur $10\frac{2}{3}$ Th. Thonerde.

In Frankreich bereitet man eine Art von Alaun, der aus Schwefelsäure, Ammoniak und Thonerde besteht; dieses Salz braucht man bloss in einem Platintiegel so lange zu glühen, bis es nichts mehr am Gewichte verliert, um reine Thonerde zu erhalten.

Die reine Thonerde ist weiss, in Pulvergestalt leicht und locker. Sie besitzt weder Geschmack noch Geruch, hängt sich aber an die Zunge an, und wirkt etwas zusammenziehend auf dieselbe. In der Hitze, welche das, in die Flamme einer Weingeistlampe geblasene Sauerstoffgas giebt, schmilzt sie langsam zu einem klaren, farblosen Glase. Das specifische Gewicht der nativen Krystalle der Thonerde ist 3,9 bis 3,97.

Sie ist im Wasser völlig unauflöslich, ob sie gleich eine starke Verwandtschaft zu ihm hat, und selbst im getrockneten Zustand sehr viel Wasser enthält, welches sie erst durch Glühen verliert. Die geglühte wasserfreie Thonerde condensirt die Feuchtigkeit aus der Luft in weit höherem Grade, als andere Erden, so dass sie bei feuchtem Wetter bis 15 Procent an Gewicht zunimmt. Auf dieser Eigenschaft der Thonerde, das Wasser leicht einzusaugen und lange an sich zu behalten, beruht ihr wohlthätiger Einfluss auf die Ackererde, welche dadurch der Trockenheit der Luft besser widersteht, und das zum Gedeihen der Gewächse erforderliche Wasser an sich hält.

Das Hydrat der Thonerde, so wie es durch die Fällung mit Ammoniak aus Chloraluminium erhalten wird, ist in feuchtem Zustande weiss, wird aber beim Trocknen durchscheinend und dann bisweilen gelblich, welches indessen von eingemengten organischen Materien herrührt, zu welchen die Erde grosse Verwandtschaft hat, und in diesem Falle schwärzt sich auch die Erde beim ersten Einwirken der Hitze, wenn sie geglüht wird. Diese Verwandtschaft des Thonerdehydrats ist so gross, dass, wenn man sie mit Auflösungen von Pflan-

zenfarben digerirt, sie sich mit der Farbe verbindet und dieselbe ganz aus der Flüssigkeit fällt, wenn die Menge des Hydrats hinreichend war. Auf dieser Eigenschaft des Thonerdehydrats beruht die Bereitung von Lackfarben, deren ich in der vegetabilischen Chemie erwähnen werde. Das Thonerdehydrat wird, besonders so lange es noch feucht ist, leicht von Säuren aufgelöst. Nach dem Trocknen geschieht diess etwas schwieriger. Das Hydrat der Thonerde kommt auch, als eine Seltenheit, im Mineralreiche vor. Es ist in Nordamerika gefunden worden, und bildet eine weisse, halbdurchscheinende, nicht krystallisirte Materie, ähnlich erstarrten Tropfen. Man hat es in der Mineralogie Gibbsit genannt. Eine andere Art davon, der Diaspor, findet sich in Sibirien. Sowohl das künstlich dargestellte, als die natürlichen Hydrate der Thonerde, haben die Eigenschaft, wenn sie nicht ganz pulverförmig sind, beim Erhitzen in unendlich viele, kleine Theilchen zu zerfallen; besonders ausgezeichnet bietet der Diaspor diese Eigenschaft dar, der dabei ganz zu Staub zerfällt, was auch zu seinem Namen Veranlassung gab.

Nachdem durch Glühen der Wassergehalt aus der Thonerde ausgetrieben ist, löst sie sich schwierig in Säuren auf. Verdünnte Säuren greifen sie nicht mehr an; aber durch lange Digestion, z. B. mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, wird sie aufgelöst, in ersterem Falle zu einer gelblichen Flüssigkeit, Chloraluminium, und in letzterem zu einer festen, weissen Salzmasse, schwefelsaurer Thonerde, welche dann in Wasser aufgelöst werden kann. Die neutralen Auflösungen der Thonerde haben einen zusammenziehenden, etwas süsslichen Geschmack. Mit Kohlensäure kann sich die Thonerde nicht verbinden.

Vom ätzenden Kali und Natron wird die Thonerde in Menge, und selbst auch von der Baryt- und Strontianerde, aufgelöst, vom ätzenden Ammoniak aber in sehr geringer Menge. Ueberhaupt hat dieselbe zu den Alkalien, den alkalischen Erden und zu einigen der stärkeren Metalloxyde eine so ausgezeichnete Verwandtschaft, dass sie sich gegen dieselben wie eine Säure verhält.

Bei chemischen Analysen bedient man sich der ätzenden Kalilauge, um die Thonerde aufzulösen und von den Metall-

oxyden und anderen Erdarten abzuscheiden, welche damit verbunden sein können. Aus den Auflösungen in ätzenden Alkalien wird die Thonerde durch Säuren und Ammoniaksalze wieder gefällt, deren Säure das feuerfeste Alkali sättiget, während das Ammoniak ausgetrieben, und die Thonerde gefällt wird. Dabei muss man jedoch beobachten, dass man die Thonerde nach ihrer Wiederauflösung in der zugesetzten Säure, wenn das Resultat gewogen werden soll, durch kohlensaures, nicht aber durch ätzendes Ammoniak niederschlagen muss, weil sonst ein Ueberschuss des Fällungsmittels ein wenig Erde in der Auflösung zurückhält. Mit kohlensauren feuerfesten Alkalien geht sie eine im Wasser unlösliche Verbindung ein, die sich in Säuren mit Aufbrausen auflöst und sich gelinde glühen lässt, ohne dass sich die Thonerde näher mit dem reinen Alkali verbindet, und ohne dass die Kohlensäure ausgetrieben wird.

Mit Talkerde und Zinkoxyd giebt die Thonerde Verbindungen, welche in der Natur vorkommen, und sehr harte und zum Theil edle Steinarten bilden, welche man Spinell (*Rubis-Spinell*) und Gahnit nennt. In diesen Verbindungen spielt die Thonerde die Rolle einer Säure, und sie sind in einem solchen Verhältnisse zusammengesetzt, dass die Thonerde 3mal den Sauerstoff der Talkerde oder des Zinkoxyds enthält. Man nennt diese Art von Verbindungen Aluminate. Die auf nassem Wege hervorgebrachte Verbindung von Thonerde mit Talkerde, z. B. wenn sie zusammen aus einer Auflösung gefällt werden, wird nur unvollkommen durch kaustisches Kali zerlegt, welches nur einen Theil der Thonerde daraus zu ziehen vermag. Enthält das Thonerdehydrat etwas Talkerde, so hat es, selbst wenn die Talkerde nur $\frac{1}{2}$ Proc. beträgt, die Eigenschaft, sich mit Wasser zu erwärmen, wenn es nach dem Glühen damit befeuchtet wird, so dass, wenn man ein Glas oder einen Platintiegel in der Hand hält und darin die geglühte Erde mit Wasser befeuchtet, man fühlt, wie sich das Gefäss erwärmt. Diese Erscheinung entsteht indessen durch keine chemische Verbindung, sondern scheint von der Erwärmung durch Befeuchtung herzurühren, welche Pouillet entdeckt hat (vergl. Th. I. S. 416.), wiewohl dieser einer von den Fällen ist, in welchen die Erwärmung am stärksten ist. Wird die so geglühte Erde in

concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so bleibt zuletzt ein weisses Pulver unaufgelöst, welches am längsten der Säure widersteht. Dieses ist das Aluminat der Talkerde.

Zur Erkennung der Thonerde benutzt man drei ihrer Eigenschaften, nämlich 1) ihre Auflöslichkeit in kaustischem Kali, 2) ihre Eigenschaft, mit Schwefelsäure und Kali Alaun zu geben, welchen man krystallisiren lässt, und an seiner Krystallgestalt und seinem Geschmack erkennt, und 3) dass sie, mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und stark erhitzt, eine schön blaue, ungeschmolzene Masse giebt. Diese Probe ist von allen die leichteste und sicherste.

Die Thonerde und ihre Salze werden sehr viel in der Färberei, wegen der zuvor erwähnten Eigenschaft dieser Erde, sich mit Farbestoffen zu verbinden, angewandt. Die Verbindungen der Thonerde mit Kieselsäure machen die Hauptmasse von Porzellan, Fayence, Töpferwaare und Ziegel aus, mit einem Wort, von allen den technischen Gegenständen, wozu die Thonarten das Material abgeben.

Die Thonerde besteht aus 1 Doppelatom Aluminium und 3 Atomen Sauerstoff, $\dddot{\bar{Al}}$, ihr Atom wiegt 642,332, und sie enthält in 100 Th. 53,3 Aluminium und 46,7 Sauerstoff. Ihr Hydrat, sowohl der Gibbsit als das künstliche, besteht aus 1 Atom Thonerde und 3 At. Wasser, $\dddot{\bar{Al}}\dot{\bar{H}}^3$, und enthält 65,51 Proc. Erde und 34,49 Proc. Wasser, dessen Sauerstoff gleich ist dem der Thonerde. Der Diaspor besteht aus 1 Atom Thonerde und 1 Atom Wasser, $\dddot{\bar{Al}}\dot{\bar{H}}$, die Erde enthält darin 3mal den Sauerstoff des Wassers. Die Thonerde ist nächst dem Lithion das an Sauerstoff reichste basische Oxyd, ihre Affinitäten als Salzbasis sind daher schwächer als viele der eigentlichen Metalloxyde, und sie hat gerade desshalb die Eigenschaft, welche wir eben kennen gelernt haben, nämlich sich zu Alkalien und alkalischen Erden, d. h. zu den stärkeren Salzbasen, in gewissen Fällen wie Säure, oder, mit einem allgemeineren Ausdruck, wie ein elektronegatives Oxyd, verhalten zu können.

Schwefelaluminium. Man kann Schwefel von Aluminium abdestilliren, ohne dass eine Vereinigung vor sich geht. Lässt man aber Schwefel auf stark glühendes Aluminium fallen, so dass es sich in einer Atmosphäre von Schwefelgas befindet, so geht die Vereinigung unter sehr lebhaftem Erglühen der

ganzen Masse vor sich. Das Schwefelaluminium ist eine schwarze zusammengesinterte, halbmetallische Masse, die unter dem Polirstahle eisenschwarzen Metallglanz annimmt. An der Luft riecht es sehr stark nach Schwefelwasserstoffgas, schwillt nach und nach auf und zerfällt bald zu einem grauweissen Pulver. Auf der Zunge erregt es, mit dem Gefühl von Wärme, einen stechenden Geschmack nach Schwefelwasserstoff. In reines Wasser gebracht, entwickelt es rasch Schwefelwasserstoffgas, unter Abscheidung von Thonerde. Das Schwefelaluminium ist eine sehr schwache Schwefelbase, deren Salze sich durch Einwirkung von Wasser sehr leicht zersetzen, unter Umwandlung der Base in Thonerde. Es besteht aus 1 Doppelatom Aluminium und 3 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime\prime}{\dot{\overline{\mathrm{Al}}}}$.

Phosphoraluminium. Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen des Metalls in Phosphorgas oder in Phosphorwasserstoffgas. Die Vereinigung ist von Feuer-Erscheinung begleitet. Das Phosphoraluminium ist eine schwarzgraue, pulverige Masse, die unter dem Polirstahl dunklen Metallglanz annimmt. An der Luft riecht es beständig nach Phosphorwasserstoffgas, und in Wasser oxydirt es sich, unter Entwickelung desselben Gases.

10. Beryllium. (*Glycium.*)

Das Beryllium ist ebenfalls zuerst von Wöhler, auf ganz analoge Weise wie das Aluminium, dargestellt worden. Chlorberyllium wird in einen Platintiegel schichtweise mit plattgedrückten Stücken von Kalium gelegt, vermittelst eines Drathes der Deckel auf den Tiegel befestigt, und dieser über einer Spirituslampe erwärmt. Die Reduction geht dann in einem Augenblick und mit so heftiger Feuer-Entwickelung vor sich, dass der Tiegel weissglühend wird. Man lässt ihn völlig erkalten und wirft ihn, nachdem der Deckel abgenommen ist, in ein grosses Glas voll Wasser. Die geschmolzene graue Masse aus Chlorkalium und Beryllium löst sich unter schwacher Entwickelung eines übelriechenden Wasserstoffgases auf, und das Beryllium scheidet sich als ein schwarzgraues Pulver ab, welches man abfiltrirt, auswäscht und trocknet. In diesem Zustande bildet das Beryllium ein dunkelgraues Pulver, welches ganz das Ansehen eines in fein zertheiltem Zustande gefällten Metalles hat. Unter dem Polirstahl nimmt

es einen dunklen Metallglanz an. Da es bei der heftigen Hitze, womit es reducirt wird, keine Art von Zusammenhang annimmt, so kann man vermuthen, dass es sehr schwerflüssig sei. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich weder in der Luft, noch in Wasser, auch wenn dieses kochend ist. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit grossem Glanze zu weisser Beryllerde; es muss aber bis zum Glühen erhitzt werden. In Sauerstoffgas geht diese Verbrennung mit ausserordentlichem Glanze vor sich; die dadurch entstehende Beryllerde zeigt aber keine Art von Schmelzung. Enthält das Metall Beryllerdehydrat beigemengt, wie es zufolge einer unvollständigen Reduction der Fall sein kann, so sieht man bei seiner Verbrennung im Sauerstoffgase eine Flamme entstehen, die von Wasserstoffgas aus dem zersetzten Hydratwasser herrührt. In verdünnten Säuren löst sich das Beryllium unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; in erwärmter concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas, und in Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydgas. Eben so wird es unter Wasserstoffgas-Entwickelung von einer Auflösung von kaustischem Kali aufgelöst; von Ammoniak dagegen wird es nicht angegriffen.

Wir nehmen an, dass sich das Beryllium, gleich wie das Aluminium, nur zu Doppelatomen mit Sauerstoff und Schwefel verbindet; sein Doppelatom wiegt 662,320, und wird mit G (von Glycina) bezeichnet.

Die Beryllerde wurde 1797 von Vauquelin in zwei Edelsteinen, dem Smaragd und Beryll, entdeckt, und ist seitdem noch in einigen wenigen anderen Steinarten aufgefunden worden. Man erhält sie am besten aus dem Beryll, von welchem sie auch ihren Namen erhalten hat, namentlich aus dem gemeinen, undurchsichtigen, einem weniger selten vorkommenden Mineral. Der Beryll enthält 13$\frac{2}{3}$ Proc. Beryllerde, in Verbindung mit Kieselsäure und Thonerde. Der Beryll wird im Porphyrmörser ganz fein gepulvert und geschlämmt, nachher mit 3 Theilen kohlensaurem Kali im Platintiegel zusammengeschmolzen. Die gebrannte Masse wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und dann vorsichtig bis zur trocknen Masse abgedunstet, nachher wieder in Wasser aufgelöst, wobei die Kieselsäure unaufgelöst zurückbleibt. Die Auflösung, welche nun Chloraluminium und Chlorberyllium

enthält, wird mit ätzendem Ammoniak gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und, ohne ihn vorher zu trocknen, mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak macerirt, wodurch die Beryllerde aufgelöst wird, die Thonerde aber ungelöst zurückbleibt; hierzu ist jedoch eine sehr grosse Menge kohlensaures Ammoniak erforderlich. Die Auflösung wird dann abfiltrirt und nachher das kohlensaure Ammoniak durch Kochen ausgetrieben. Dabei schlägt sich ein weisses Pulver nieder, welches kohlensaure Beryllerde ist. Durch Waschen, Trocknen und Glühen bekommt man die Erde rein und frei von Kohlensäure.

Berthier hat eine wohlfeilere Methode zur Trennung von Beryllerde und Thonerde angegeben. Man löst die durch Ammoniak gefällten gemengten Erden, nach dem völligen Auswaschen, in kaustischem Kali auf, wobei eingemengtes Eisenoxyd zurückbleibt, sättigt die Kalilösung mit Salzsäure, und schlägt die Erde aus der Säure mit kaustischem Ammoniak nieder. Der Niederschlag wird ausgewaschen, mit Wasser angerührt und Schwefligsäuregas hineingeleitet, bis alles wieder aufgelöst ist, worauf man die Auflösung so lange kocht, als noch Schwefligsäuregas weggeht. Dabei schlägt sich basische schwefligsaure Thonerde in Gestalt eines schweren Pulvers nieder, welches sich leicht abscheiden und auswaschen lässt. In der Flüssigkeit bleibt die Beryllerde aufgelöst, und kann durch Ammoniak niedergeschlagen werden. Diese Trennungsmethode der beiden Erden ist schärfer als die mit kohlensaurem Ammoniak, welches mit der Beryllerde stets etwas Thonerde auflöst. — Auch kann man diese beiden Erden auf die Weise von einander trennen, dass man aus ihrer gemeinschaftlichen Auflösung in Schwefelsäure die Thonerde sich als Alaun absetzen lässt; allein diess geht langsam und nur unvollständig. Man löst das gefällte Gemenge der beiden Erden in verdünnter Schwefelsäure auf, neutralisirt die saure Auflösung mit kohlensaurem Kali, fügt, wenn es erforderlich ist, noch mehr schwefelsaures Kali hinzu und lässt den gebildeten Alaun herauskrystallisiren. Sobald sich dieser abgesetzt hat und schwefelsaures Kali allein zu krystallisiren anfängt, wird die sehr concentrirte Mutterlauge abgegossen, mit Wasser verdünnt, und im Sieden mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Schlägt man die Erde mit kaustischem nieder, so ist sie nachher weniger leicht auszuwaschen.

Die reine Beryllerde hat weder Geruch noch Geschmack. Sie ist im Wasser völlig unauflöslich und giebt damit einen Teig, der zwar einigen Zusammenhang, aber keine Bildsamkeit besitzt. Sie ist unschmelzbar und erhärtet nicht, wie die Thonerde, im Feuer. Ihr specifisches Gewicht ist 2,967. Sie wird, wie die Thonerde, von den ätzenden feuerbeständigen Alkalien, nicht aber vom Ammoniak aufgelöst. In kohlensauren Alkalien und vorzüglich im kohlensauren Ammoniak ist sie sehr leicht auflöslich. Die Beryllerde kann wegen ihrer Auflöslichkeit in kaustischem Kali mit der Thonerde sehr leicht verwechselt werden. Sie unterscheidet sich aber davon *a*) durch ihre Auflöslichkeit in kohlensaurem Ammoniak, *b*) dadurch, dass sie mit Schwefelsäure und Kali keinen Alaun giebt, und *c*) mit Kobaltsolution, wie die Thonerde behandelt, nicht blau wird. Auch bietet das Fluorberylliumkalium ein Haupt-Unterscheidungsmittel der Beryllerde von andern Erden dar; dieses Salz scheidet sich nämlich in krystallinischen Schuppen aus, wenn man eine erhitzte und nicht zu verdünnte Lösung eines Beryllerdesalzes mit einer Lösung von Fluorkalium vermischt. Ihre Verwandtschaft zu den Säuren ist stärker, als die der Thonerde, aber schwächer, als die der Talkerde. Sie giebt mit Säuren süsse, zusammenziehende Salze, wovon sie auch in der französischen und englischen Nomenclatur den Namen Glycine oder Süsserde (vom griechischen Worte γλυκυς, süss) erhalten hat. Da jedoch auch die Yttererde und unter den Metallen das Blei und Cerium süsse Salze geben, so wird der in der deutschen Nomenclatur gewöhnliche Name Beryllerde vorgezogen.

Die Beryllerde besteht aus 1 Doppelatom Beryllium und 3 Atomen Sauerstoff, $\dddot{G}$, ihr Atom wiegt 962,521, und sie enthält in 100 Theilen 68,83 Beryllium und 31,17 Sauerstoff.

Die Beryllerde hat auch ein Hydrat, welches man erhält, wenn Chlorberyllium mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuss gefällt wird. Es ist ein weisses voluminöses Pulver, welches vollkommen dem Thonerdehydrat gleicht. Die Verhältnisse seiner Zusammensetzung sind nicht untersucht. Es zieht Kohlensäure an, wenn es an freier Luft getrocknet wird.

Schwefelberyllium bildet sich, unter glänzender Feuer-Erscheinung, wenn Beryllium bis zum Glühen in Schwefelgas erhitzt wird. Es ist eine graue, ungeschmolzene Masse, die

im Wasser, ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, jedoch nur schwer, auflöslich ist. Von Säuren wird es leicht zersetzt, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Es ist eine ziemlich starke Schwefelbase, welche mit fast allen Sulfiden auflösliche Schwefelsalze bildet. Wiewohl sich das Beryllerdehydrat für sich nicht zersetzt, wenn man durch ein Gemenge desselben mit Wasser einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, so geschieht diess doch, unter Bildung eines sich auflösenden Beryllium-Schwefelsalzes, wenn man gleichzeitig ein Sulfid, z. B. das von Arsenik oder von Molybdän, zusetzt.

Phosphorberyllium entsteht, wenn das Metall in gasförmigem Phosphor erhitzt wird, wobei es mit Lebhaftigkeit verbrennt. Die Verbindung ist grau, pulverförmig und entwickelt in reinem Wasser selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

11. Yttrium.

Dieses Metall ist zuerst von Wöhler dargestellt worden, und zwar ganz auf dieselbe Art, wie die beiden vorhergehenden. Die Zersetzung des Chloryttriums ist ebenfalls von einer sehr starken Feuer-Entwickelung begleitet. Beim Auflösen der erkalteten Masse in Wasser scheidet sich das Yttrium in völlig metallglänzenden, kleinen Schuppen ab. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet es in diesem Zustande ein schwarzgraues, schimmerndes Pulver, welches aus lauter vollkommen metallglänzenden, eisenschwarzen Schuppen besteht. Es ist durch dieses metallische Ansehen sehr bestimmt vom Aluminium und Beryllium unterschieden. Unter dem Polirstahl zeigt es zwar vollkommen metallischen Strich, aber einen bei Weitem dunkleren Metallglanz als das Aluminium. — Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Yttrium weder in der Luft noch im Wasser. Bis zum Glühen in offener Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit grossem Glanze zu Yttererde. In Sauerstoffgas ist diese Verbrennung eine der glänzendsten Feuer-Erscheinungen, die man sehen kann. Die dadurch entstehende Yttererde zeigt deutliche Spuren von Schmelzung. In verdünnten Säuren löst sich das Yttrium mit Wasserstoffgas-Entwickelung auf. Dasselbe ist der Fall in kaustischem Kali, wiewohl weniger leicht. Ammoniak dagegen ist ohne Wirkung darauf.

Das Atom des Yttriums wiegt 402,514 und wird mit Y bezeichnet.

Die Yttererde wurde im J. 1794 von Gadolin in einem Minerale von Ytterby in Roslagen entdeckt, welches man anfangs Ytterit, später Gadolinit nannte. Sie wurde nachher von Ekeberg untersucht, der sie uns näher kennen lehrte und dieselbe auch, mit einem neuen Metalle verbunden, in einem Fossile auffand, welchem er den Namen Yttrotantal gab. Man hat diese Erde auch in Orthit und Pyrorthit gefunden, und ausserdem macht sie einen wesentlichen Bestandtheil zweier sehr seltner Mineralien aus, des Fluoryttriums und der phosphorsauren Yttererde. Bis jetzt ist diese Erde nur auf der scandinavischen Halbinsel und auf der Insel Bornholm in der Ostsee gefunden worden.

Die Yttererde ist also sehr selten. Man erhält sie aus dem Gadolinit, welcher aus Yttererde, Kieselsäure, Eisenoxydul und Ceroxydul besteht, auf folgende Weise: das Fossil wird gepulvert und in Königswasser aufgelöst, die erhaltene Auflösung von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt, mit Krystallen von schwefelsaurem Kali gemengt und damit 24 Stunden stehen gelassen. Man muss dazu mehr schwefelsaures Kali nehmen, als das Liquidum auflösen kann, und am besten ist es, eine Rinde von Krystallen anzuwenden und diese so zu stellen, dass ein Theil derselben über die Flüssigkeit hervorragt. In dem Maasse, als die Flüssigkeit gesättigt wird, schlägt sich ein weisses oder zuweilen gelbliches Pulver nieder, welches ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ceroxydul ist. Dieses Salz ist im Wasser für sich auflöslich, in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali aber unauflöslich. Diese Flüssigkeit wird hierauf filtrirt, und, wenn man will, der Niederschlag mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali in Wasser ausgewaschen, dann die filtrirte Flüssigkeit mit ätzendem Ammoniak neutralisirt, und das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag wird auf dem Filtrum abgesondert und die klare Flüssigkeit mit ätzendem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist nunmehr basische schwefelsaure Yttererde, mit etwas Manganoxydul verunreiniget. Um dieselbe von diesem Oxyde und von der Säure zu befreien, wird sie noch feucht mit kohlensaurem Ammoniak, das in vielem Wasser auf-

aufgelöst ist, macerirt, filtrirt und die Auflösung durch Kochen vom Ammoniak befreit, wobei die Yttererde kohlensauer niederfällt. Ist die Auflösung des kohlensauren Ammoniaks zu concentrirt, so tritt der Fall ein, dass die Erde, ohne aufgelöst zu werden, sich mit einem Theile des kohlensauren Ammoniaks zu einem weissen körnigen Pulver verbindet. Von der Kohlensäure wird die Yttererde durch Glühen befreit.

Die Yttererde ist im Wasser unauflöslich, geschmacklos, unschmelzbar und farblos, wenn sie von Mangan frei ist. Es glückt jedoch selten, dieselbe ganz farblos zu erhalten. Hält sie einen geringen Antheil Schwefelsäure, so ist sie immer schneeweiss. Sie ist schwerer als Baryterde; ihr specifisches Gewicht beträgt 4,842. Sie ist in ätzenden Alkalien gänzlich unauflöslich, und unterscheidet sich dadurch von den beiden vorhergehenden Erden; von den kohlensauren Alkalien aber, und vorzüglich vom kohlensauren Ammoniak wird sie aufgelöst, wiewohl in weit geringerer Menge als die Beryllerde. Von dieser letzteren unterscheidet sie sich hauptsächlich dadurch, dass sie durch Cyaneisenkalium gefällt wird. Mit Säuren giebt sie süsse Salze, wovon manche in amethystfarbenen Krystallen anschiessen. Die Yttererde unterscheidet sich von den andern Erden am leichtesten durch ihr schwefelsaures Salz, welches in kleinen amethystfarbenen Krystallen anschiesst; diese Krystalle fatisciren in der Wärme, und zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich ausnehmend langsam in Wasser auflösen. In ihren Verwandtschaften wird sie von den Alkalien und den alkalischen Erden übertroffen. Die Farbe ihrer Salze, so wie die Fällung durch Cyaneisenkalium — das einzige Beispiel unter den Erdarten — gab schon bei ihrer ersten Entdeckung Anlass zu der Meinung, dass sie metallischer Natur sei.

Die Yttererde enthält 1 Atom von jedem Element, $\dot{Y}$, ihr Atom wiegt 502,514, und sie besteht aus 80,1 Proc. Yttrium und 19,9 Proc. Sauerstoff.

Die Yttererde hat auch ein Hydrat, welches durch Fällung von Chloryttrium mit überschüssigem Ammoniak erhalten wird (aus salpetersaurer oder schwefelsaurer Yttererde werden nur basische Salze gefällt). Es ist ein weisses, voluminöses Pulver, dessen Zusammensetzungs-Proportionen noch nicht bestimmt sind. Nach dem Trocknen wird es milchweiss, undurchsichtig. Während des Trocknens zieht es leicht Kohlensäure an. Beim

Glühen giebt es sein Wasser ab und wird dabei gewöhnlich schwach graugelb. Wird es braun, so enthält es Manganoxyd. Man löst es dann in Salpetersäure auf, verdampft die Auflösung zur Trockne, und erhitzt das Salz auf einer Sandkapelle ungefähr bis zum Schmelzpunkt des Zinnes, wodurch das Mangansalz, zufolge der Oxydation des Oxyduls auf Kosten der Salpetersäure, zersetzt wird. Man löst dann das Salz in einer sehr geringen Menge Wasser auf, und filtrirt die fast syrupdicke, ungefärbte Auflösung durch Papier, worauf sie verdünnt und mit kaustischem Kali gefällt wird, wodurch man ein fast völlig manganfreies Hydrat erhält. Will man die Erde nicht als Hydrat haben, so wird sie mit Ammoniak ausgefällt und die zurückbleibende Salpetersäure durch Glühen ausgetrieben. — Die braune manganhaltige Masse, welche unaufgelöst bleibt, giebt eine braune Flüssigkeit, wenn man sie auszuwaschen versucht. Diese Flüssigkeit wird abgedampft und, zur Abscheidung des Manganoxyds, wieder auf die angeführte Art behandelt.

Schwefelyttrium. Das Yttrium entzündet sich im gasförmigen Schwefel. Die entstehende Verbindung ist grau, pulverförmig, und wird weder von Wasser aufgelöst, noch davon zersetzt. Bei Zusatz einer Säure löst es sich, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, leicht auf. Es ist eine ziemlich starke Schwefelbase.

Phosphoryttrium. Es entsteht, unter Feuer-Erscheinung, beim Erhitzen des Metalls in gasförmigem Phosphor. Es ist schwarzgrau, pulverförmig, und entwickelt mit reinem Wasser sehr leicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

12. Zirconium.

Dieser brennbare Körper, welcher in dem Zustande, worin wir ihn kennen, hinsichtlich seiner äusseren Verhältnisse, sehr von den eigentlichen Metallen abweicht *), wird auf folgende Art erhalten: Fluorzirconkalium (flusssaures Zirconerde-Kali)

*) Wenn man nur die äusseren Charaktere des Zirconiums in Betracht zieht, so scheint es unter den Metalloiden, bei Bor und Kiesel, aufgestellt werden zu müssen. Da aber die Eigenschaften des Oxyds mit in Anschlag gebracht werden, und sich unter den Oxyden der Metalloide keines findet, welches Salzbasis ist, so habe ich es vorgezogen, das Zirconium hierher zu stellen.

wird gepulvert und zur Verjagung aller Feuchtigkeit erhitzt, hierauf in einer Röhre von Eisen oder Glas mit geschmolzenem Kalium auf die Weise innig vermengt, dass man Kalium und Salz schichtweise in die Röhre bringt, das Gemenge dann zum Schmelzen des Kaliums erwärmt und mit einem Stahldrathe mengt. Hierauf wird die Röhre über einer Spirituslampe oder zwischen Kohlen zum anfangenden Glühen erhitzt. Das Kalium nimmt dabei die Stelle vom Zirconium ein, und die Masse besteht daher alsdann aus Fluorkalium, gemengt mit Zirconium. Nach dem Erkalten wird sie in Wasser geworfen, wobei eine geringe Gasentwickelung entsteht und sich ein schwarzes Pulver abscheidet, welches Zirconium ist und wohl ausgewaschen wird. Es gleicht in diesem Zustande vollkommen Kohlenpulver. Nach dem Trocknen erscheint es erdig, und nimmt durch Reiben mit einem harten Körper nicht den mindesten Glanz an. Es ist dagegen sehr entzündlich, verbrennt mit Lebhaftigkeit, fast mit Explosion, und zeigt dabei die paradoxe Eigenschaft, sowohl in Wasserstoffgas, als im luftleeren Raume, bei sehr gelinder Erwärmung theilweise zu Zirconerde zu verbrennen. Die Ursache hiervon ist, dass dieses Zirconium innig mit Zirconerdehydrat gemengt ist, durch dessen Wasser es verbrennt, während die plötzliche Entwickelung des Wasserstoffgases dabei eine Art schwacher Explosion bewirkt. Dieses Hydrat entsteht aber dadurch, dass ein Theil des angewandten Salzes nicht durch Kalium zersetzt wurde, und dass das, bei Behandlung der Masse mit Wasser unter Wasserstoffgas-Entwickelung entstehende Kali daraus dann Zirconerdehydrat fällte. Um dieses Hydrat wegzuschaffen, thut man am besten, zum Auswaschen kein kochendes Wasser anzuwenden und das Zirconium, ohne vorhergegangene Trocknung, in concentrirte, mit einem gleichen Gewichte Wasser verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu legen, womit es 6 — 8 Stunden lang bei + 40° digerirt wird. Die Säure löst allmählig das Hydrat auf und greift nur unbedeutend aus Zirconium an, wiewohl sie immer eine geringe Wasserstoffgas-Entwickelung verursacht. Nachdem das Zirconerdesalz abfiltrirt ist, wird das Zirconium zuerst mit einer Auflösung von Salmiak, und, wenn dieser alles Chlorzirconium weggenommen hat, mit Weingeist ausgewaschen. Wäscht man es mit Wasser aus, so fängt das Durchgehende an, erst bräunlich und dann schwarz undurchsichtig zu

werden, und es bleibt endlich nur noch so viel Zirconium auf dem Papiere zurück, dass es davon gefärbt ist. Das Zirconium wird dabei nicht vom Wasser aufgelöst, sondern vertheilt sich nur darin, so dass es mit durch das Papier geht. Es fällt dann nach und nach von selbst aus, wenn man die Flüssigkeit ruhig stehen lässt, zumal wenn man sie erwärmt; es geht aber eben so gut durch das Papier, wenn es mit kochendem Wasser gewaschen wird. Setzt man zu der durchgelaufenen schwarzen Flüssigkeit Salmiak, so scheidet sich das Zirconium sogleich aus.

Das mit Weingeist vom Salmiak befreite Zirconium stellt nach dem Trocknen ein schwarzes Pulver dar, welches unter dem Polirstahle einen dunkel eisengrauen Glanz annimmt, und sich durch starkes Aufdrücken zu glänzenden, graphitähnlichen Schuppen zusammendrücken lässt. Es besitzt in diesem Zustande nicht die Eigenschaft, die Elektricität zu leiten, wenigstens keine Elektricität von geringer Intensität, wie die Contacts-Elektricität. In Wasserstoffgas oder im luftleeren Raume geglüht, verändert es sich nicht und schmilzt nicht bei der Temperatur, wobei Glas schmilzt. Wird Zirconium im luftleeren Raume geglüht und die Luft dann, nach der Abkühlung des Gefässes, wieder hineingelassen, so erhitzt sich das Zirconium, und ist das Gefäss weit, oder wird das Zirconium ausgeschüttet, so entzündet es sich und brennt. Ist dagegen das Gefäss bloss eine Röhre, und lässt man das Zirconium nach dem Einströmen der Luft erkalten, ehe man es herausnimmt, so entzündet es sich nicht beim Ausschütten. Dieses Phänomen scheint daher von derselben Art zu sein, als wenn Luft mit Kohle in Berührung gebracht wird, welche im luftleeren Raume geglüht worden ist, das heisst, es scheint auf der Condensirung der Luft in dem porösen Körper zu beruhen.

In offener Luft entzündet sich das Zirconium noch weit unter der Glühhitze, und verbrennt ruhig und mit starker Lichtentwickelung zu schneeweisser Zirconerde. Das hydrathaltige Zirconium brennt in einem Augenblick ab und wird umhergeworfen. Mit chlorsaurem Kali gemengt, entzündet es sich durch einen starken Schlag, verbrennt aber ohne Knall. In geschmolzenem Salpeter und in geschmolzenem chlorsauren Kali verbrennt es nicht unter anfangender Glühhitze. Mit kohlensaurem Kali gemengt und erhitzt, verbrennt das Zirconium

auf Kosten der Kohlensäure mit schwacher Feuer-Erscheinung. Auch mit schmelzendem Borax verbrennt es, aber nur auf Kosten seines Wassers. Dasselbe geschieht, wenn es mit den Hydraten der Alkalien geschmolzen wird.

Von concentrirter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird das Zirconium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, und bei fortgesetztem Kochen nur höchst unbedeutend, unter Entwickelung einer geringen Menge Wasserstoffgas. Salpetersäure und Königswasser zeigen kein grösseres Auflösungs-Vermögen als jene. Fluorwasserstoffsäure dagegen löst das Zirconium ohne Hülfe von Wärme unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure löst es mit besonders grosser Heftigkeit auf. Es wird nicht von den kaustischen Alkalien aufgelöst, wenn es mit ihrer Auflösung in Wasser digerirt oder gekocht wird.

Wir nehmen an, dass das Zirconium, gleich dem Aluminium, Beryllium u. a., nur zu Doppelatomen Verbindungen eingehe; sein Doppelatom wiegt 840,401 und wird mit Z̶r bezeichnet. Bis jetzt kennen wir nur ein einziges Oxyd vom Zirconium, nämlich:

Die Zirconerde. Diese Erde wurde 1789 von Klaproth entdeckt. Sie kommt in der Natur sehr sparsam und nur in sehr wenigen Verbindungen vor. Sie hat ihren Namen vom Minerale Zircon, welcher kieselsaure Zirconerde ist, und welcher, wenn er durchsichtig ist, zu den Edelsteinen gerechnet wird; ist er dunkelroth gefärbt, so wird er Hyacinth genannt, wesshalb auch die Erde Hyacintherde genannt worden ist. Die Zircone finden sich ziemlich häufig in den Syenit-Gebirgen auf der südöstlichen Küste von Norwegen, und in den grössten Krystallen bei Miask in der Gegend des Ilmensee's im Ural; Hyacinthe kommen in vulcanischem Sand in der Auvergne in Frankreich, auf Ceylon und an einigen anderen Stellen vor.

Die Zersetzung dieses Minerals ist schwieriger als die der meisten anderen; sie geschieht durch Schmelzen mit Alkali. Um sie bei nur mässiger Glühhitze zu bewirken, ist es unumgänglich erforderlich, den Zircon mit Hydrat von Kali oder Natron zu schmelzen; diese aber greifen den Tiegel an, worin die Schmelzung geschieht. Man verfährt folgendermaassen: Man reibt den Zircon oder Hyacinth zu feinem Pulver und

schlämmt dasselbe äusserst fein. Hierauf vermischt man das geschlämmte Pulver sehr genau mit 3mal so viel kohlensaurem Kali, und erhitzt es in einem Platintiegel zum gelinden Glühen; dann legt man mitten in die Masse nach einander, und so, dass es nicht unmittelbar den Tiegel berührt, kleine Portionen von Natronhydrat, welches, wenn es schmilzt, von dem porösen Salze eingesogen wird, wodurch man das Spritzen vermeidet, welches sonst das Entweichen des Wassers aus dem schmelzenden Hydrate verursacht. Man bedeckt dann den Tiegel mit dem Deckel und hält ihn $\frac{3}{4}$ Stunden lang im Weissglühen. Die geschmolzene Masse wird hierauf in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, filtrirt, fast zur Trockne, aber nicht völlig trocken, abgedampft, hierauf mit mehr Wasser verdünnt, von der nun unauflöslich gewordenen Kieselsäure abfiltrirt und mit kaustischem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag, welcher Zirconerdehydrat ist, wird wohl ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Bei stärkerer Hitze lässt sich der geschlämmte Zircon, nach Wöhler, durch blosses kohlensaures Natron vollständig zersetzen. Auf 1 Th. Zirconpulver nimmt man 4 Th. wasserfreies kohlensaures Natron. Das innige Gemenge füllt man in einen Platintiegel, den man in einen runden Thontiegel stellt, auf dessen Boden man, zur Vermeidung der für den Platintiegel nachtheiligen, unmittelbaren Berührung mit dem Thontiegel, etwas Talkerde gelegt hat. Die so in einander gestellten, bedeckten Tiegel setzt man einer etwa $\frac{1}{2}$stündigen Hitze eines gewöhnlichen Windofens aus. Nach dem Erkalten findet man das Gemenge im Platintiegel geschmolzen. Man behandelt es nun wie oben.

Hat man sich zur Bereitung der Zirconerde der Hyacinthe von Ceylon oder von Expailly in Frankreich, welche man oft wohlfeil erhalten kann, bedient, und hat man vor dem Pulvern die Krystalle geglüht und nur diejenigen ausgewählt, welche ihre Farbe verloren haben, und klar, farblos und ohne Flecken geworden sind, so ist die daraus bereitete Zirconerde rein und frei von Eisenoxyd. Wendet man aber Zircone oder nicht ausgesuchte Hyacinthe an, so enthält sie viel Eisenoxyd, wovon sie befreit werden muss. Diess kann auf mehrfache Weise geschehen: 1) das Hydrat der Erde wird in Weinsäure aufgelöst und die Auflösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, wodurch

nichts gefällt wird. Hierauf setzt man Wasserstoffsulfid-Schwefelammonium zu, welches das Eisenoxyd als Schwefeleisen ausfällt, das man in einer verkorkten Flasche und an einer warmen Stelle sich absetzen lässt. Die klar gewordene Flüssigkeit wird vom Niederschlage abfiltrirt, zur Trockne abgedampft, und die trockne Masse in einem offenen Tiegel so lange geglüht, bis sie weiss geworden ist. Sie ist nun eisenfreie Zirconerde. Es ist zu bemerken, dass das Schwefeleisen nicht ausgewaschen werden darf, weil das Waschwasser davon leicht etwas aufnimmt.

2) Eine neutrale Auflösung von Zirconerde wird mit einer kochendheiss gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali in Wasser vermischt, so lange als noch ein Niederschlag entsteht. Das Kalisalz entzieht dem Zirconerdesalz einen Theil seiner Säure, wird saures schwefelsaures Kali, und es wird ein eisenfreies basisches Zirconerdesalz niedergeschlagen, welches mit Wasser wohl ausgewaschen und hierauf mit einer Auflösung von Kali- oder Natronhydrat, zur Abscheidung aller Schwefelsäure, digerirt, dann wohl ausgewaschen und getrocknet wird. Die mit schwefelsaurem Kali gefällte Auflösung enthält noch etwas Zirconerde, welche mit Alkali ausgefällt und derselben Operation unterworfen werden kann.

3) Zirconerdehydrat wird noch feucht mit einer Auflösung von Oxalsäure gekocht, welche das Eisenoxyd auflöst und die Zirconerde als oxalsaure unaufgelöst lässt. Sie kann ausgewaschen und geglüht oder mit kaustischem Alkali, zur Ausziehung der Oxalsäure, behandelt werden.

4) Chlorzirconium mit Ueberschuss an Chlorwasserstoffsäure wird zur Krystallisation abgedampft. Die Krystalle werden sorgfältig mit Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen, welche das Eisen auszieht, aber nur unbedeutend vom Chlorzirconium auflöst, welches dann in Wasser aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak gefällt wird.

5) Endlich giebt Berthier folgende Methode als sicher und leicht an: Man fällt entweder eine eisenhaltige Auflösung von Zirconerde mit einem Gemenge von Ammoniak und etwas Wasserstoffsulfid-Schwefelammonium, oder man leitet zuerst bis zur Sättigung Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit, und fällt dann mit Ammoniak, wobei sie in einer verschliessbaren Flasche enthalten sein muss, in welcher man sie nachher sich

klären lässt. Nachdem sie sich geklärt hat, wird sie abgegossen oder mit einem Heber abgezogen. Sie muss nothwendig Schwefelammonium im Ueberschuss enthalten, weil man sonst nicht sicher sein kann, dass sich alles Eisen in Schwefeleisen verwandelt hat. Der in der Flasche zurückbleibende schwarze Niederschlag ist ein Gemenge von Schwefeleisen und Zirconerde. Zur Trennung beider giesst man in die Flasche eine Lösung von Schwefligsäuregas in Wasser, welche das Schwefeleisen augenblicklich auflöst und die Zirconerde schneeweiss zurücklässt. Sie wird auf ein Filtrum genommen und ausgewaschen. Verliert die zugegossene Flüssigkeit allen Geruch, so muss mehr hinzugegossen werden; denn dieses ist alsdann ein Beweis, dass die Säure mit Eisenoxydul gesättigt worden ist, und es kann dann Schwefeleisen in der Zirconerde zurückbleiben. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält schwefligsaures Eisenoxydul und etwas schwefligsaure Zirconerde aufgelöst. Wird sie gekocht, so fällt die Zirconerde vollständig heraus, und auch diese ist eisenfrei. — Eine eisenfreie Zirconerde darf nicht von Schwefelkalium oder Schwefelammonium geschwärzt werden.

Die reine geglühte Zirconerde stellt ein weisses Pulver dar, welches unschmelzbar ist, und in der Löthrohr-Flamme mit einem blendenden Glanze leuchtet. Sie ist so hart, dass sie Glas ritzt. Ihr spec. Gewicht ist 4,3. Klaproth giebt an, dass die Zirconerde in starker Hitze zusammensintere; ich habe diess nicht so gefunden, und es kann diess nur bei Gegenwart von fremden Einmengungen stattfinden. Geglühte Zirconerde ist in Säuren unauflöslich, die concentrirte Schwefelsäure ausgenommen. Die beste Art, der geglühten Zirconerde ihre Auflöslichkeit wieder zu geben, ist, dass man sie zu feinem Pulver reibt, hierauf mit Schwefelsäure übergiesst, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, und sie dann so lange in einem Platintiegel digerirt, bis das Wasser verdampft ist, worauf der Ueberschuss von Säure bei einer nicht zum Glühen reichenden Temperatur abgeraucht wird. Es bleibt schwefelsaure Zirconerde zurück, welche in kaltem Wasser schwierig, in kochendem aber leicht auflöslich ist.

Die Zirconerde besteht aus 1 Doppelatom Zirconium und 3 Atomen Sauerstoff, $\dddot{Zr}$, ihr Atom wiegt 1140,401, und sie enthält in 100 Theilen 73,69 Th. Zirconium und 26,31 Th. Sauerstoff.

Das

Das Hydrat der Zirconerde, welches aus den Auflösungen der Erde durch kaustisches Ammoniak gefällt wird, ist eine voluminöse, weisse, halb gelatinöse Materie, welche sich im feuchten Zustande sogleich in Säuren auflöst, welche aber, mit kochendem Wasser gewaschen oder getrocknet, nur sehr langsam, selbst von concentrirten Säuren, aufgelöst wird. Es schrumpft während des Trocknens sehr stark ein und wird durchscheinend, wenn es trocken wird. Wird es zum Glühen erhitzt, so entsteht eben beim anfangenden Rothglühen eine Feuer-Erscheinung, gerade so, als wenn die Erde für einen Augenblick Feuer gefangen hätte und brenne. Man glaubte eine Zeit lang, dass diese Erscheinung mit dem Entweichen des Wassers gleichzeitig sei, aber dieses geschieht zuerst, und dann tritt erst die Feuer-Erscheinung ein. Sie scheint den Uebergang zu einer anderen isomerischen Modification zu bezeichnen; ich werde später Gelegenheit haben, dasselbe Phänomen bei dem Chromoxyd, Eisenoxyd, den antimonsauren Metallsalzen, der kieselsauren Yttererde, der Titansäure und Tantalsäure zu erwähnen, welche sich alle dadurch auszeichnen, dass sie nachher mehr oder weniger vollkommen der Einwirkung der auf nassem Wege oder in aufgelöster Form angewandten Reagentien widerstehen. Auch die Zirconerde ist nach dieser Feuer-Erscheinung in Säuren unauflöslich. Die nach dem Glühen des Hydrats zurückbleibende Erde bildet Stücke, welche nicht vollkommen weiss sind, und den Glanz und die Farbe von echten Perlen haben.

Das Hydrat der Zirconerde ist in geringer Menge in kohlensaurem Ammoniak auflöslich. Die Auflösung geht schwierig und langsam vor sich. Die fixen kohlensauren Alkalien lösen das Hydrat nicht auf; fällt man aber ein Zirconerdesalz mit kohlensaurem Alkali, und setzt letzteres im Ueberschuss zu, so wird die Zirconerde aufgelöst. Diess geschieht am besten so, dass die Zirconerde-Auflösung in die Auflösung des kohlensauren Alkali's unter beständigem Umrühren eingetropft wird. Setzt man vom Zirconerdesalz mehr zu, als sich sogleich auflösen kann, so dass sich ein Theil des Niederschlages sammeln kann, so wird dieser dann nur äusserst langsam aufgelöst. Das zweifach kohlensaure Alkali löst viel mehr Zirconerde auf, als das gewöhnliche neutrale kohlensaure Alkali. Wenn diese Auflösung gesättigt ist, so trübt sie sich beim Kochen und die

Zirconerde fällt in dem Grade nieder, als die Kohlensäure entweicht. Die in der Auflösung zurückbleibende Erde wird nicht mehr durch Kochen gefällt; sie kann aber durch Beimengung von Salmiak und nachheriges Kochen erhalten werden, weil das kohlensaure Ammoniak, welches dann das Auflösungsmittel wurde, verfliegt und die Erde zurücklässt. Die durch Kochen ausgefällte Erde ist Hydrat und enthält keine Kohlensäure. Aus einer gesättigten Auflösung von kohlensaurer Zirconerde in kohlensaurem Ammoniak setzt sich die Erde beim Erhitzen in Form einer Gallerte ab, und wenn diese auch noch so lange mit einem Ammoniaksalz gekocht wird, so wird nichts davon aufgelöst, wie diess der Fall mit der Yttererde und Beryllerde ist, wenn sie auf gleiche Weise behandelt werden.

Das Zirconerdehydrat besteht aus 2 Atomen Zirconerde und 3 At. Wasser, $\ddot{Z}r^2\dot{H}^3$, und enthält 87,11 Procent Zirconerde und 12,89 Procent Wasser, dessen Sauerstoff halb so viel wie der der Erde beträgt.

Die Zirconerde hat eine grosse Neigung, basische Salze zu geben, wovon mehrere in Wasser auflöslich sind. Ihre neutralen Salze schmecken rein zusammenziehend, ohne Einmengung von süss. Die Zirconerde unterscheidet sich von den übrigen eigentlichen Erden am leichtesten durch ihre Eigenschaft, aus einer neutralen Auflösung durch Zusatz von schwefelsaurem Kali gefällt zu werden.

Schwefelzirconium. Es wird erhalten, wenn Zirconium mit Schwefel in Wasserstoffgas oder im luftleeren Raum erhitzt wird. Die Verbindung geht mit schwacher Feuer-Erscheinung vor sich. Das Schwefelzirconium ist ein pulverförmiger Körper, von dunkel zimmtbrauner Farbe, welcher nicht die Elektricität leitet und unter dem Polirstahle weder Glanz noch Zusammenhang annimmt. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wird es nicht aufgelöst, Königswasser greift es im Kochen langsam an, Fluorwasserstoffsäure löst es leicht mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf. Von Kalihydrat wird es nicht aufgelöst, und wenn sie beide zusammengeschmolzen werden, erhält man Schwefelkalium und Zirconerde.

Kohlenstoffzirconium scheint zu entstehen, wenn man die Reduction des Zirconsalzes mit kohlehaltigem Kalium vor-

nimmt. In diesem Falle riecht das Zirconium, bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, wie Gusseisen, wenn es mit derselben Säure behandelt wird. Beim Glühen giebt es eine graue Zirconerde, welche unverbrannte Kohle so innig umschliesst, dass es schwer hält, die Erde weiss zu brennen.

13. Thorium.

Dieses Metall kommt im oxydirten Zustande namentlich mit Kieselsäure verbunden vor, und ist zuerst auf der Insel Lövön, in der Nähe von Brevig, einer kleinen Seestadt in Norwegen, gefunden worden. Es bildet in dieser Verbindung ein schwarzes, glänzendes, dem Obsidian ähnliches Mineral, den Thori. Derselbe enthält davon 57 Proc. seines Gewichts, und, ausser Kieselsäure, Kalkerde, Talkerde, die Oxyde von Eisen, Mangan, Uran, Zinn und Blei, etwas Alkali und Wasser. Das Mineral wurde im Herbst 1828 vom Pfarrer Esmark entdeckt. Bei der Analyse fand ich darin das neue Metall, dessen Name von dem alten scandinavischen Gotte Thor abgeleitet ist. Wöhler hat es nachher noch in einem zweiten Minerale gefunden, welches er Pyrochlor genannt hat, und welches sowohl in Norwegen mit dem Thorit zusammen, als auch bei Miask im Ural vorkommt.

Das Thorium wird aus dem wasserfreien Chlorthorium vermittelst Kalium reducirt, ganz so wie bei der Reduction des Aluminiums angegeben ist. Auch kann es aus dem Doppelsalze aus Fluorthorium und Fluorkalium vermittelst Kalium reducirt werden, wiewohl weniger vollständig. Die Reduction lässt sich, weil die dabei entstehende Hitze nicht sehr heftig ist, in gläsernen Gefässen vornehmen. Die erkaltete Masse wird in Wasser geworfen, welches das Kaliumsalz auflöst, das überflüssige Kalium oxydirt und das Thorium zurücklässt, welches gut ausgewaschen und getrocknet wird. Es bildet in diesem Zustande ein schweres, dunkel bleigraues Pulver, welches beim Reiben metallischen Strich giebt, und überhaupt dem Aluminium sehr ähnlich ist. Weder von kaltem noch von warmem Wasser wird es oxydirt. An der Luft gelinde erhitzt, entzündet es sich noch lange unter der Glühhitze, und verbrennt mit einer ungewöhnlich leuchtenden Feuer-Erscheinung, wobei es als eine zusammenhängende, am Volumen sehr vergrösserte Feuermasse erscheint. Es verwandelt

sich dabei in ein weisses Oxyd, die Thorerde, an der man keine Spur von Schmelzung bemerkt. Die glänzende Verbrennung, die von dem vertheilten Zustande des Metalles abhängt, scheint anzudeuten, dass bei dieser anscheinend grossen Hitze kein Theil des Metalles vor dem Verbrennen zum Schmelzen gelangt.

Mit Säuren übergossen, löst sich das pulverförmige Thorium unter Wasserstoff-Entwickelung anfangs zwar etwas auf; diese Einwirkung ist jedoch bald wieder beendigt, und es widersteht nachher ziemlich gut der auflösenden Kraft der wässrigen Schwefelsäure und Salpetersäure, mit denen es sich alsdann digeriren lässt, ohne davon bedeutend aufgelöst zu werden; nach längerer Einwirkung geht indessen die Auflösung vollständig vor sich. Auf diese Weise kann man, wie bei dem Zirconium, durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure, eingemengtes Thorerdehydrat ausziehen. Salpetersäure wirkt, sonderbar genug, weniger darauf als Schwefelsäure; von Chlorwasserstoffsäure dagegen wird das Metall in der Kälte langsam, in der Wärme rasch und unter Wasserstoff-Entwickelung aufgelöst. Fluorwasserstoffsäure wirkt ungefähr wie Schwefelsäure. — Kaustische Alkalien sind auf nassem Wege ohne Wirkung darauf.

Das Atom des Thoriums wiegt 744,900 und wird mit Th bezeichnet. — Vom Thorium ist nur ein einziges Oxyd bekannt, nämlich:

Die Thorerde. Aus dem Thorit wird sie folgendermaassen abgeschieden: Man digerirt das gepulverte Mineral mit Chlorwasserstoffsäure. Unter Entwickelung von Chlor verwandelt sich die ganze Masse in eine gelbe Gallerte, welche man im Wasserbade eintrocknet. Die Salzmasse zieht man mit Wasser aus, und leitet durch die filtrirte Auflösung Schwefelwasserstoffgas, wodurch etwas Schwefelblei und Schwefelzinn gefällt wird. Nach abermaligem Filtriren wird aus der Flüssigkeit die Thorerde durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen, abfiltrirt und gewaschen. Sie ist nun noch durch die Oxyde von Eisen, Mangan und Uran verunreinigt. Noch feucht löst man daher den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure auf, und verdampft die Auflösung in der Wärme, bis nur noch wenig Flüssigkeit übrig ist. Während des Abdampfens setzt sich eine weisse, lockere, weiche Masse in Menge ab; sie ist neutrale schwefelsaure Thorerde. Diese hat nämlich

die sonderbare Eigenschaft, in heissem, besonders kochendem Wasser sehr unbedeutend löslich zu sein. Man giesst davon die saure Flüssigkeit ab, und wäscht von dem auf ein Filtrum gebrachten weissen Salze die noch anhängende Mutterlauge aus, trocknet es, und setzt es einer strengen Glühhitze aus. Die Erde bleibt hierauf rein und weiss zurück. — Die abgegossene saure Flüssigkeit und das Waschwasser werden, da sie noch Thorerde enthalten, bis zu einem kleineren Volumen eingedampft, mit kohlensaurem Kali gesättigt und alsdann mit einer kochendheiss gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischt. Nach dem Erkalten ist mit dem überschüssig zugesetzten schwefelsauren Kali ein Doppelsalz von schwefelsaurem Thorerde-Kali herauskrystallisirt, welches in einer gesättigten Auflösung des ersteren Salzes durchaus unlöslich ist. Nachdem es mit einer solchen Auflösung abgewaschen ist, wird es in warmen Wasser aufgelöst und mit Ammoniak gefällt. Nach dem Glühen liefert der Niederschlag eine, durch eine Spur von Manganoxyd gelblich gefärbte Erde, die übrigens nach der ersteren Methode zu reinigen ist. — Nur durch Glühen lässt sie sich vollkommen isolirt erhalten.

Die Thorerde ist weiss; eine höchst unbedeutende Spur von Manganoxyd ertheilt ihr einen Stich in's Gelbliche. Unter den Erden ist sie die schwerste; ihr specifisches Gewicht ist 9,402. Weder für sich allein, noch mit Säuren verbunden, ist sie durch Kalium zersetzbar.

Mit Wasser verbindet sich die Thorerde zu einem Hydrat, welches man durch Fällung eines aufgelösten Thorerdesalzes mit überschüssigem kaustischen Ammoniak erhält. Es ist, gleich dem Thonerdehydrat, gallertartig, und schrumpft beim Trocknen sehr stark ein. Wird es in der Luft getrocknet, so zieht es Kohlensäure an; um es rein zu behalten, muss es daher im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Noch feucht, ist das Hydrat in Säuren sehr leicht löslich; weit schwieriger im getrockneten Zustande. Die gesättigten Auflösungen haben einen rein zusammenziehenden Geschmack, ohne sauren, salzigen oder bitteren Beigeschmack. Von kaustischen Alkalien wird das Thorerdehydrat nicht aufgelöst, ziemlich leicht dagegen von kohlensauren. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist es in grösserer Menge löslich, als in der Wärme.

Wird eine gesättigte Lösung von Thorerdehydrat in kohlensaurem Ammoniak in einer gut verschlossenen Flasche bis zu + 60° erhitzt, so trübt sich die Flüssigkeit, indem sich ein grosser Theil des Hydrats ausscheidet; beim Erkalten löst es sich aber nach einigen Stunden wieder auf. Eine solche Auflösung wird nicht von kaustischem Ammoniak gefällt (wie es bei der Zirconerde der Fall ist); im Gegentheil ihr Auflösungs-Vermögen wird dadurch erhöht. — Die durch Glühen des Hydrats dargestellte Thorerde ist sehr hart und nur schwierig fein zu pulvern.

Die geglühte Erde ist in Säuren unlöslich, die Schwefelsäure ausgenommen; mit der verdünnten Säure übergossen und bei einer Temperatur damit digerirt, bei welcher die überschüssige Säure verdunstet, erhält man eine in Wasser lösliche Salzmasse. — Von kaustischen oder kohlensauren Alkalien wird die Erde weder auf dem nassen, noch dem trocknen Wege aufgelöst; und damit geglüht, wird sie in Säuren nicht löslicher; Wasser zieht das Alkali aus, und versucht man nun, die Erde auszuwaschen, so geht sie als eine Milch durch das Filtrum. Durch Zusatz von Salmiak oder Säure scheidet sie sich wieder aus der Flüssigkeit ab.

Vor'm Luftrohr erhitzt, erleidet die Thorerde keine Veränderung. Von Borax und Phosphorsalz wird sie in geringer Menge aufgelöst; ist die geschmolzene klare Kugel damit gesättigt, so wird sie beim Erkalten milchweiss. Eine erkaltete, klar gebliebene Kugel wird aber nicht milchig durch Flattern, wie es mit Beryllerde, Yttererde und Zirconerde der Fall ist.

Die Thorerde unterscheidet sich von den übrigen Erden durch folgende Merkmale: *a*) durch die ganz charakteristische Eigenschaft ihres schwefelsauren Salzes, im Kochen gefällt zu werden, und sich nachher in kaltem Wasser langsam, aber vollkommen wieder aufzulösen. *b*) Von Thonerde und Beryllerde unterscheidet sie sich durch ihre Unlöslichkeit in kaustischem Kali; *c*) von der Yttererde durch ihre Eigenschaft, mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz zu geben, welches in einer gesättigten Lösung des letzteren Salzes unlöslich ist. Das Yttererdesalz bleibt dabei aufgelöst. *d*) Von der Zirconerde dadurch, dass die Auflösungen dieser letzteren nicht durch Cyaneisenkalium gefällt werden, die neutralen Thorerdesalze aber einen starken weissen Nieder-

schlag damit geben. Das schwefelsaure Zirconerde-Kali, einmal niedergeschlagen, ist in reinem Wasser grösstentheils unauflöslich, während dagegen das Thorerde-Doppelsalz in reinem Wasser vollkommen löslich ist.

Die Thorerde steht in ihren Verwandtschaften den meisten Erden nach. Auf nassem Wege wetteifert sie mit der Zirconerde; auf trocknem Wege aber sind ihre Verbindungen viel leichter zersetzbar, als die der Zirconerde, was von der besonderen Wirkung, welche die Wärme auf die Thorerde ausübt, abzuhängen scheint, zufolge deren ihre Verwandtschaft zu anderen Körpern aufgehoben wird. Wahrscheinlich beruht diess auf einem Uebergang zu einer anderen isomerischen Modification.

Wir nehmen in der Thorerde 1 Atom von jedem Element an, $\dot{T}h$, ihr Atom wiegt 844,900, und sie enthält 88,165 Procent Thorium und 11,835 Procent Sauerstoff. Das Hydrat besteht aus 1 Atom Thorerde und 1 Atom Wasser, $\dot{T}h\dot{\overline{H}}$, und enthält 11,75 Procent Wasser.

Schwefelthorium entsteht, wenn Thorium mit Schwefel erhitzt wird. Sobald der Schwefel abdestillirt ist, entzündet sich das Metall im Schwefelgase und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu Schwefelthorium. Es ist ein dunkelgelbes Pulver, welches beim Reiben zwar glänzend, aber nicht metallglänzend wird. In einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, erleidet es keine Veränderung; in einer an beiden Enden offenen Röhre erhitzt, giebt es Schwefel und verbrennt ohne besondere Heftigkeit zu Thorerde. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wird es selbst in der Wärme wenig angegriffen. Bei der ersten Berührung giebt es eine Spur von Schwefelwasserstoffgas, bleibt aber nachher unverändert. Von Königswasser wird es mit Hülfe der Wärme vollkommen aufgelöst. Die Auflösung enthält schwefelsaure Thorerde.

Phosphorthorium entsteht beim Erhitzen von Thorium in gasförmigem Phosphor. Die Vereinigung geht mit Feuer vor sich. Es ist dunkelgrau, metallglänzend, wie Graphit, wird vom Wasser nicht verändert, und verbrennt beim Erhitzen in offner Luft unter Zurücklassung eines phosphorsauren Salzes.

Nachträge.

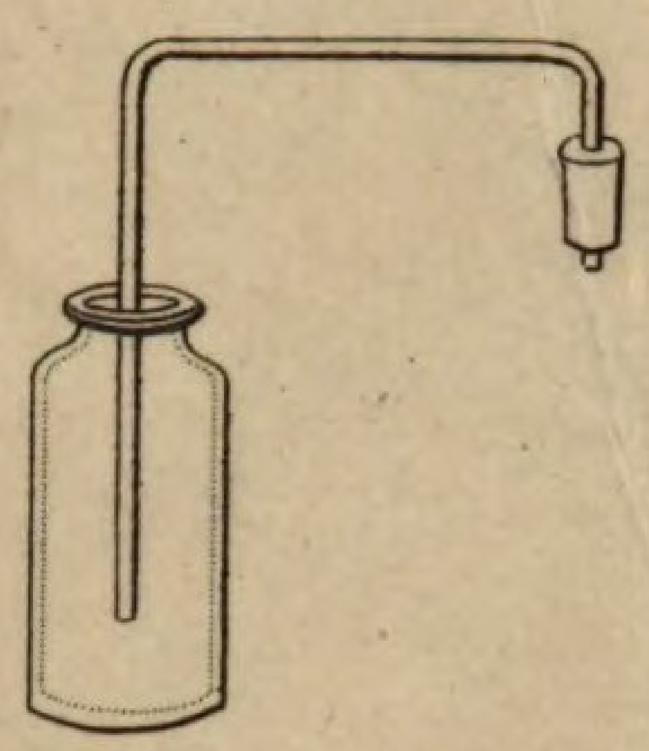
Seite 92. — *Ueberjodsäure.* Magnus und Ammermüller haben beim Jod noch eine höhere Oxydationsstufe, als die Jodsäure ist, entdeckt, welche in ihrer Zusammensetzung mit der Ueberchlorsäure proportional ist, und der also der Name Ueberjodsäure zukommt.

Diese Säure wird auf folgende Art dargestellt: Man löst jodsaures Natron und wenigstens 3mal so viel kaustisches Natron, als das Salz bereits enthält, in Wasser auf und leitet in diese Auflösung Chlorgas; es bildet sich hierbei Chlornatrium und überjodsaures Natron, welches sich mit Natron zu einem basischen Salz verbindet, das im Wasser so schwerlöslich ist, dass es sich abscheidet. Dieses Salz wird in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, wieder in Salpetersäure gelöst, und diese Lösung in der Wärme verdunstet, wobei neutrales überjodsaures Silberoxyd in pomeranzengelben Krystallen anschiesst. Dieses Salz hat die Eigenschaft, von Wasser in der Art zerlegt zu werden, dass dieses die Hälfte der Säure auszieht, und das Silberoxyd mit der andern Hälfte verbunden zurücklässt. Aus der gebildeten Auflösung wird die Jodsäure durch Verdunsten krystallisirt erhalten. Die Krystalle sind in der Luft unveränderlich; ihre Auflösung in Wasser wird durch Kochen nicht zersetzt. Von Chlorwasserstoffsäure wird die Säure zersetzt, unter Freiwerden von Chlor und Bildung von Jodsäure. Durch höhere Temperatur wird sie in Jod und Sauerstoffgas zersetzt. Sie besteht aus 69,292 Procent Jod und 30,708 Procent Sauerstoff, oder aus 2 At. Jod und 7 At. Sauerstoff, $= \overset{\cdots\cdot}{\overline{I}}$. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{7}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 4,387.

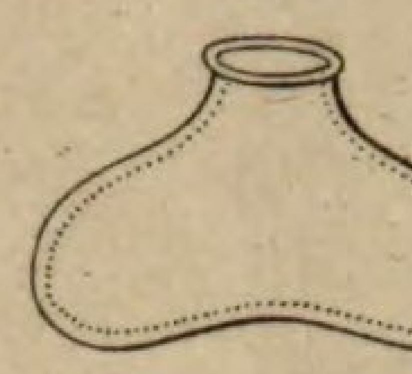
Seite 148. — *Brenzcitronensäure.* Sie ist von Dumas analysirt worden: Nach ihm besteht sie aus 54,07 Kohlenstoff, 3,53 Wasserstoff und 42,40 Sauerstoff, $= C^5H^4O^3$. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 14,13. Die wasserhaltige Säure enthält 1 Atom Wasser.

Druck von B. G. Teubner in Dresden.

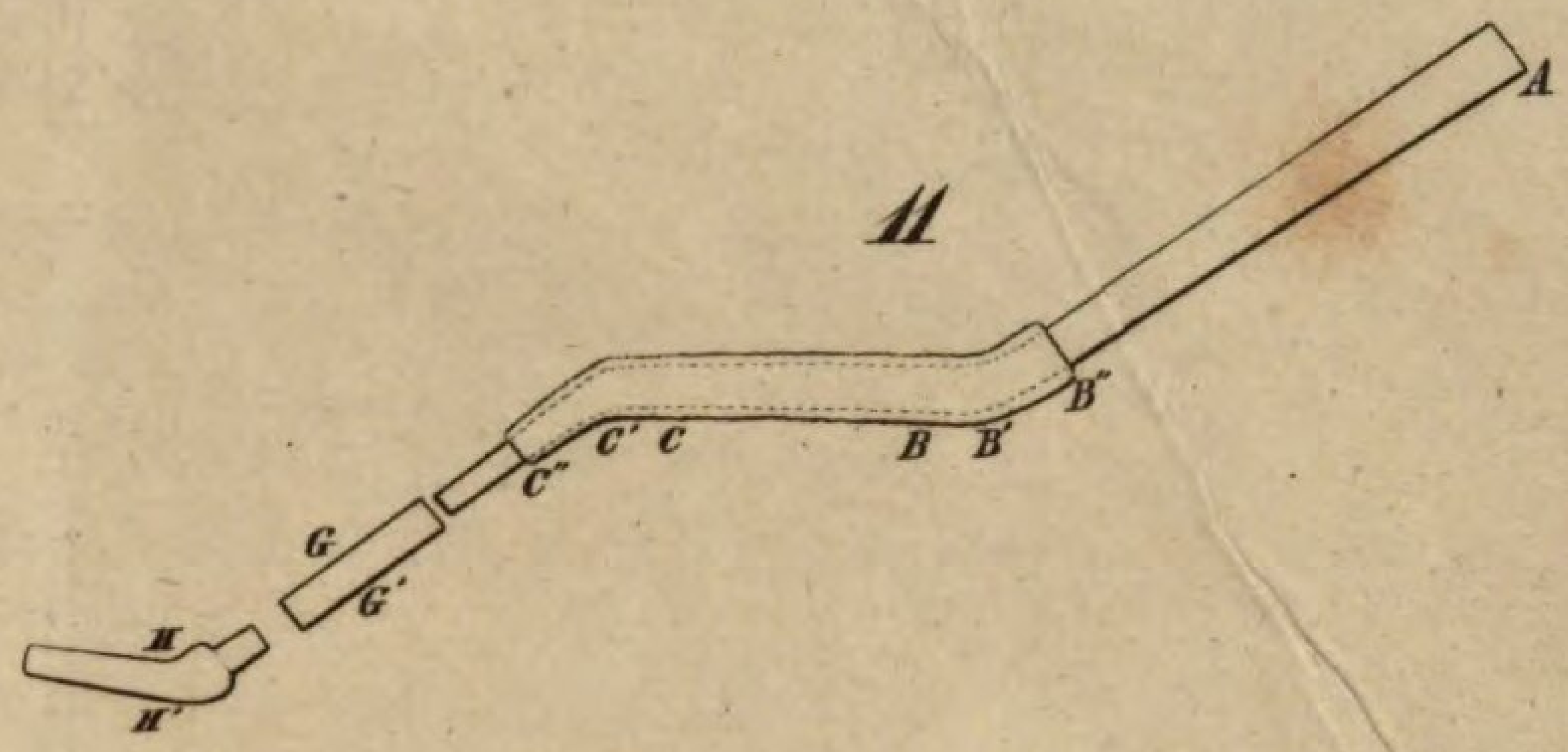
10



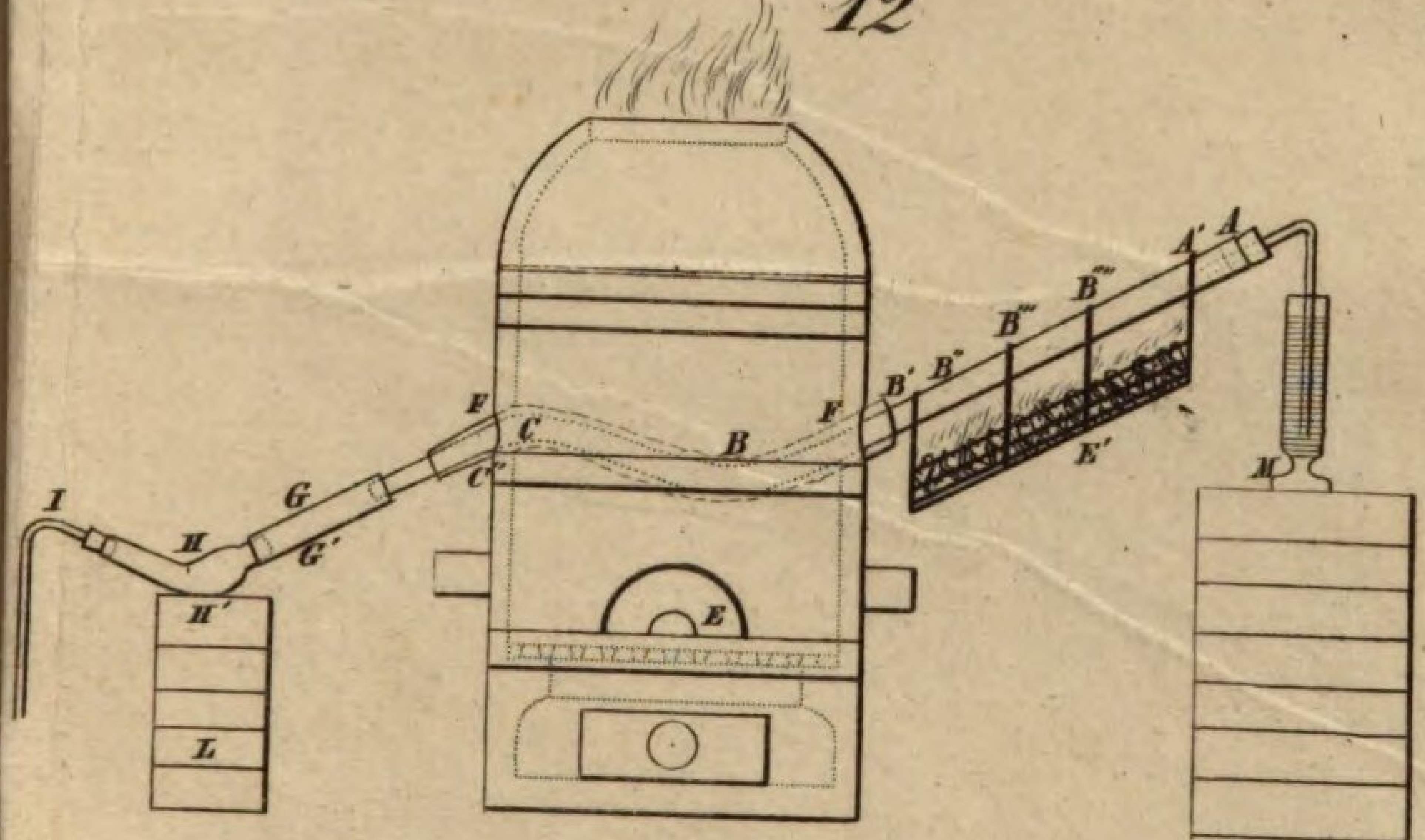
9



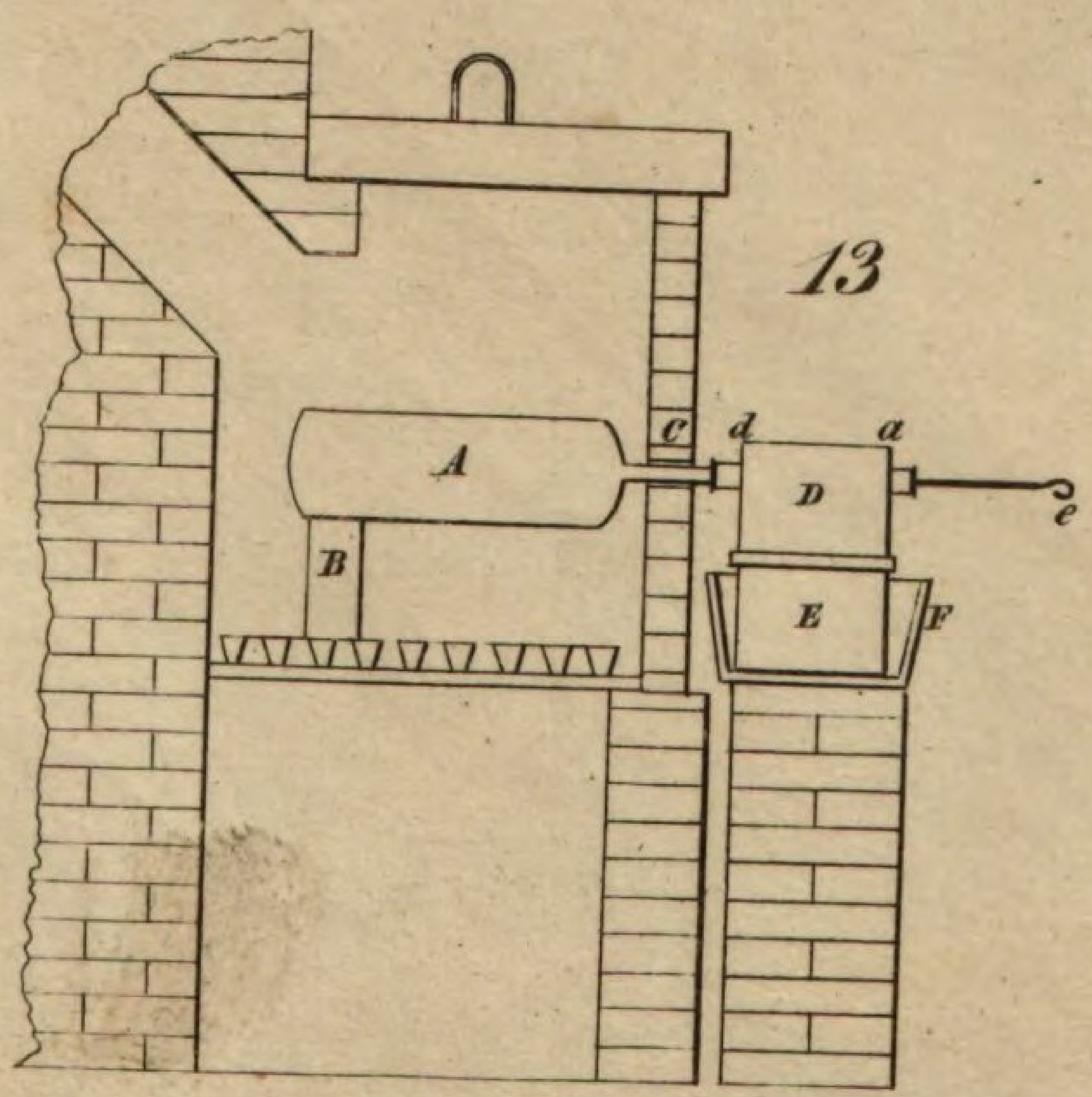
11



12



13



rutte dinsati

3p.

$x = 24 - y \quad x = 12 + y$

$24 - y = 12 + y$

$-2y = -12 \quad x = 18$

$y = 6$

Bayerische StaatsBibliothek

Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Berzelius, Jöns Jacob,

Lehrbuch der Chemie

Bd.: 2. Band

Dresden ; Leipzig 1835

Regensburg, Staatliche Bibliothek -- 999/Philos.2881(2

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11111642-1